Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ.

О. А. Алекин (ответственный редактор), Н. В. Веселовский, Г. С. Коновалов, М. И. Кривенцов и Н. А. Крюков (заместитель ответственного редактора)

Том XXIII

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА 1955 ЛЕНИНГРАД

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

В. Г. ДАЦКО

О СОДЕРЖАНИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДЕ АЗОВСКОГО МОРЯ ДО ЗАРЕГУЛИРОВАНИЯ СТОКА РЕКИ ДОН

В нашей стране ведутся грандиозные гидротехнические работы, в корне меняющие режим рек. Эти стройки окажут заметное влияние на южные морские водоемы, хозяйственное значение которых весьма велико. Поэтому всестороннее изучение их состояния до зарегулирования стока рек с целью предвидения тех изменений, которые произойдут в ближайшем будущем, является весьма актуальной задачей.

В решении этой задачи важное значение имеют геохимические проблемы, связанные с динамикой органического вещества в морских водоемах. Азовское море является одним из наиболее продуктивных морей, равное которому трудно найти. В комплексных исследованиях, проводившихся в этом водоеме до зарегулирования стока р. Дон, значительный интерес представляют наблюдения над содержанием органического вещества.

Наиболее надежные данные по содержанию растворенного и взвешенного органического вещества в морских водах можно получить посредством определения органического углерода. Следует, однако, отметить, что из-за больших трудностей, связанных с выполнением анализов, количество их для морских вод насчитывается единицами, причем эти анализы характеризуют содержание истинно-растворенного органического вещества, так как углерод взвешенных и коллоидно-растворенных веществ применявшимся до сих пор хромовокислым методом [1] не мог быть учтен. Поэтому определения органического углерода, выполненные автором в 1937 г. в 3 пробах воды из Азовского моря [2], дали ориентировочное представление о содержании истинно-растворенного органического вещества, так как выполнены они были хромовокислым методом.

Количественный учет органического вещества в водах Азовского моря в 1949 и 1950 гг. производился посредством определения органического углерода азотнокислым методом [3], который позволяет учитывать общее его количество. Пробы отбирались в разные месяцы вегетационного периода в поверхностном и нижнем слоях воды. Они консервировались прибавлением насыщенного раствора сулемы из расчета 1 мл на литр воды и оставлялись в течение месяца в темном месте. Затем производилось раздельное определение углерода органических веществ, содержащихся в растворе и в осадке проб. В 1949 г. определение углерода было произведено в 35, в 1950 г. в 37 пробах.

Кроме того, в 1950 г. в 28 пробах выполнено раздельное определение углерода истинно-растворенного и коллоидно-растворенного органического вещества. Анализы производились следующим образом После

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

определения органического углерода в растворе и в осадке к остаткам проб прибавлялся 5%-й раствор сернокислого алюминия из расчета 3 мл на литр исследуемой воды. Образующаяся гидроокись увлекала в основном коллоидно-растворенное органическое вещество, так как взвешенное оседало при стоянии проб. В отстоявшейся пробе производилось определение углерода истинно-растворенного органического вещества и количество коллоидно-растворенного находилось по разности между содержанием органического углерода в воде до и после обработки проб гидроокисью алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В 1949 г.

В 1949 г. углерод был определен в 35 пробах воды из Азовского моря, собранных в разные месяцы вегетационного периода. Результаты анализов представлены в табл. 1.

Содержание углерода органических взвешенных веществ и содержание фитопланктона в воде Азовского моря (в г/м³).

1 — органический углерод; *2* — фитопланктон (в пересчете на сухое вещество).

По данным табл. 1 можно судить о том, что наиболее высокое содержание углерода в 1949 г. наблюдалось в апреле. Суммарное содержание его составляло в среднем около 8 мг/л (7,78 мг/л). К концу мая—началу июня количество углерода значительно снизилось и составило в среднем 5,78 мг/л. От начала летнего периода до сентября произошло увеличение суммарного содержания органического углерода в водах моря и от сентября к ноябрю количества его снизились.

Колебания количеств органического углерода в водах Азовского моря в течение вегетационного периода можно объяснить изменениями жизнедеятельности фитопланктона. Как показали ежемесячные наблюдения над изменениями биомассы фитопланктона в течение вегетационного периода, в этом водоеме [4, 5] происходят следующие типичные колебания его концентраций. Весной, в марте—первой половине апреля, наблюдается весенний максимум в жизнедеятельности фитопланктона, когда концентрация его достигает в среднем 8—10 г/м³, а иногда и больше. К концу апреля и к маю концентрация фитопланктона сильно снижается и достигает в среднем 200 мг/м³. В летний период происходит увеличение концентраций, причем максимальные количества отмечаются обычно в августе, иногда в начале сентября. Осенью происходит снижение концентраций по сравнению с летними.

Средние количества органического углерода, полученные в течение вегетационного периода 1949 г., показывают сходные изменения с типичными для Азовского моря колебаниями концентраций фитопланктона. Почти совпадающими являются колебания количеств углерода взвешенных органических веществ, оседающих при стоянии проб, с типичными изменениями концентраций фитопланктона. Ход кривых (см. рисунок), показывающих эти изменения, весьма сходен.

Сопоставление этих данных с данными по типичным изменениям концентраций фитопланктона в водах Азовского моря в течение вегетацион-

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 1

Дата взятия пробы	Горизонт, м	Количество С, мг/л			Процент взвешенного вещества от суммарного количества
		в растворе	в осадке	суммарное количество	
12 IV	0	5,54	1,15	6,69	17,2
	8	4,94	0,88	5,82	15,2
12 IV	0	6,65	2,20	8,85	24,9
13 IV	0	6,76	1,70	8,46	20,1
	8	6,08	1,95	8,03	24,3
13 IV	0	6,74	1,99	8,73	22,8
	6,5	6,17	1,71	7,88	21,7
Средние количества за апрель		6,13	1,65	7,78	21,2
30 V	0	1,81	1,34	6,15	21,8
	4,5	4,24	1,38	5,62	24,6
28 V	0	4,93	0,52	5,45	9,5
	5,5	4,93	0,54	5,47	9,9
26 V	0	4,93	0,46	5,39	8,5
	5,5	5,17	0,72	5,89	12,2
2 VI	0	5,35	0,53	5,88	9,0
3 VI	0	4,78	0,71	5,49	12,9
	6	5,44	1,22	6,66	18,3
Средние количества за май—июнь		4,96	0,82	5,78	14,0
2 VII	0	5,30	0,59	5,89	10,0
	9	5,30	0,50	5,80	8,6
9 VII	0	5,69	0,37	6,06	6,1
	8	5,00	0,66	5,66	11,6
5 VII	0	5,80	1,12	6,92	16,2
	9	5,30	0,25	5,55	4,5
30 VII	0	4,90	0,80	5,70	14,0
Средние количества за июль		5,33	0,61	5,94	10,3
27 IX	0	6,28	0,63	6,91	9,1
	6,5	5,86	0,57	6,43	8,9
28 IX	0	5,44	0,93	6,37	14,6
	5,5	5,44	0,72	6,16	11,7
30 IX	0	5,56	2,65	8,21	32,2
	5	5,32	1,69	7,01	24,1
Средние количества за сентябрь		5,65	1,20	6,85	17,5

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 1 (*продолжение*)

Дата взятия пробы	Горизонт, м	Количество С, мг/л			Процент взвешенного вещества от суммарного количества
		в растворе	в осадке	суммарное количество	
14 XI	0	5,44	0,28	5,72	5,0
	10	5,86	0,40	6,26	7,6
12 XI	0	5,32	0,16	5,48	2,9
	10	5,68	0,36	6,04	6,0
11 XI	0	5,38	1,26	6,64	19,0
	10	5,66	1,16	6,82	17,0
Средние количества за ноябрь		5,56	0,60	6,16	9,7
Средние количества за период наблюдений		5,49	0,97	6,46	15,0

ного периода дает основание считать, что колебания количеств органического углерода находятся в прямой зависимости от изменения жизнедеятельности фитопланктона. Количество и распределение органического вещества в этом водоеме определяется, повидимому, в основном деятельностью фитопланктона.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В 1950 г.

В течение 1950 г. было собрано и подвергнуто анализу 37 проб. Методика сбора проб и производства анализов была такой же, как и в предыдущем году. Результаты определения органического углерода представлены в табл. 2.

Изменение содержания органического углерода в течение вегетационного периода 1950 г. несколько отличается от колебаний его концентраций в тот же период 1949 г., особенно весной. Так, например, в апреле 1949 г. суммарное содержание его составляло в среднем 7,78 мг/л, а в апреле 1950 г. — 4,86 мг/л. Несколько более низким, чем в 1949 г., было также содержание углерода в мае 1950 г. Однако уже в июне и в июле 1950 г. содержание углерода было выше, чем в июле 1949 г., а в сентябре 1950 г. — значительно выше, чем в том же месяце 1949 г.

Разный характер сезонных изменений в содержании органического углерода в эти годы можно объяснить заметно различной жизнедеятельностью фитопланктона. Весной 1950 г. фитопланктон был менее обильным, чем в 1949 г. Летом и осенью 1950 г. в Азовском море наблюдалась интенсивная деятельность фитопланктона, в результате чего суммарные количества органического углерода в водах моря даже несколько превышали подобные величины в тот же период 1949 г.

В 28 пробах, собранных в 1950 г., кроме определения углерода органических веществ, содержащихся в растворе и выпавших в осадок при месячном стоянии проб, производилось раздельное определение углерода истинно-растворенного и коллоидно-растворенного органического вещества. Пробы обрабатывались изложенным выше способом. Результаты анализов приводятся в табл. 3.

По средним количествам углерода, приведенным в табл. 3, можно отметить довольно ясно выраженную зависимость между количествами

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 2

Дата взятия пробы	Горизонт, м	Количество С, мг/л			Процент взвешенного вещества от суммарного количества
		в растворе	в осадке	суммарное количество	
22 IV	0	4,09	0,20	4,29	4,7
	8	3,74	0,15	3,89	4,0
22 IV	0	4,96	0,12	5,08	2,3
	10	4,99	0,23	5,22	4,4
19 IV	0	4,93	0,39	5,32	7,3
	5	5,05	0,30	5,35	5,6
Средние количества за апрель		4,63	0,23	4,86	4,7
15 V	0	5,37	0,34	5,71	6,0
	6,5	4,77	0,43	5,20	8,3
13 V	0	5,28	0,45	5,73	8,0
	7,8	5,30	0,42	5,72	7,3
Средние количества за май		5,18	0,41	5,59	7,3
27 VI	0	5,25	1,10	6,35	17,3
	9	5,19	0,86	6,05	14,2
27 VI	0	5,76	0,87	6,63	13,1
	7	5,70	0,70	6,40	11,0
26 VI	7	5,82	0,74	6,56	11,3
	0	6,12	0,85	6,97	12,2
Средние количества за июнь		5,64	0,85	6,49	13,1
11 VII	0	5,19	0,37	5,56	6,7
	7,5	5,13	0,22	5,35	4,1
9 VII	0	5,52	0,30	5,82	5,2
7 VII	0	5,58	0,29	5,87	4,9
9 VII	0	6,69	1,15	7,87	14,7
	8,2	6,57	0,58	7,15	8,1
8 VII	0	5,64	1,17	6,81	17,2
	10	5,43	0,81	6,24	13,0
9 VII	0	5,82	0,97	6,79	14,2
	9	5,82	0,74	6,56	11,3
7 VII	[illegible]	5,31	0,27	5,58	4,8
	11	4,95	0,27	5,22	5,2
Средние количества за июль		5,64	0,60	6,24	9,6
6 IX	0	6,00	0,31	6,31	4,9
	0	6,03	1,30	7,33	17,7
	0	6,24	1,65	7,89	21,0
8 IX	0	6,00	1,62	7,62	21,2
9 IX	0	5,85	2,22	8,07	28,0
Средние количества за сентябрь		6,02	1,42	7,44	19,1

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 2 (*продолжение*)

Дата взятия пробы	Горизонт, м	Количество С, мг/л			Процент взвешенного вещества от суммарного количества
		в растворе	в осадке	суммарное количество	
6 XII	0	4,80	0,87	5,67	15,2
	10	5,10	0,26	5,36	4,4
7 XII	0	4,80	1,48	5,28	28,0
	11	4,90	0,40	5,30	7,5
Средние количества за декабрь		4,90	0,75	5,65	13,3
Средние количества за период наблюдений		5,40	0,68	6,08	11,2

истинно-растворенного, коллоидно-растворенного и взвешенного органического вещества. Увеличение содержания взвешенного органического вещества сопровождается обычно повышением содержания коллоидно-растворенного и истинно-растворенного.

Так, например, среднее содержание взвешенного органического вещества в апрельских пробах 1950 г. выражалось количеством углерода 0,23 мг/л, истинно-растворенного — 3,59 мг/л и коллоидно-растворенного — 1,04 мг/л. В мае количества углерода этих веществ составили, соответственно, 0,41 мг/л, 3,73 мг/л и 1,45 мг/л, в июне — 0,85 мг/л, 3,89 мг/л и 1,75 мг/л. Содержание углерода взвешенного органического вещества претерпевает более резкие колебания, чем коллоидно-растворенного. Количества углерода истинно-растворенного органического вещества изменяются менее значительно, чем коллоидно-растворенного и особенно взвешенного органического вещества.

Среднее содержание углерода истинно-растворенного органического вещества из 28 определений в 1950 г. составило 3,86 мг/л. По результатам 3 определений углерода истинно-растворенного органического вещества, выполненных автором в пробах из Азовского моря методом А. Крога в 1937 г. [2], среднее его содержание равнялось 3,3 мг/л. Таким образом, можно отметить, что количества углерода истинно-растворенного органического вещества в водах Азовского моря, полученные в разное время и к тому же различными методами, представлены близкими величинами.

О СРЕДНЕМ СОДЕРЖАНИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И О ЕГО РАСПРЕДЕЛЕНИИ

Средние количества органического углерода по данным анализов 1949 г. составляют: углерода растворенных веществ 5,49 мг/л, углерод взвешенных веществ, оседающих при месячном стоянии проб, 0,97 мг/л и суммарное количество — 6,46 мг/л. В 1950 г. содержание органического углерода выражалось, соответственно, следующими величинами: 5,40 мг/л, 0,68 мг/л и 6,08 мг/л. Средние количества по результатам 72 анализов, выполненных в вегетационный период 1949 и 1950 гг., показали: углерода растворенного органического вещества 5,44 мг/л, углерода взвешенного органического вещества — 0,82 мг/л и суммарное количество — 6,26 мг/л.

Содержание углерода в органическом веществе морской воды, по Б. А. Скопинцеву [6], составляет около 50%. Если пересчитать углерод

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 3

Дата взятия пробы	Горизонт, м	Количество С, мг/л			Количество углерода взвешенных органических веществ, мг/л	Суммарное количество углерода взвешенных и коллоидно-растворенных веществ, мг/л
		в растворе		в осадке		
		до обработки	после обработки			
22 IV	0	4,09	3,25	0,84	0,20	1,04
	8	3,74	3,15	0,59	0,15	0,74
22 IV	0	4,96	4,12	0,84	0,12	0,96
	10	4,99	3,85	1,14	0,23	1,37
19 IV	0	4,93	3,76	1,17	0,39	1,56
	5	5,05	3,40	1,65	0,30	1,95
Средние количества		4,63	3,59	1,04	0,23	1,27
15 V	0	5,37	3,54	1,83	0,34	2,17
	6,5	4,77	3,31	1,46	0,43	1,89
13 V	0	5,28	4,09	1,19	0,45	1,64
	7,8	5,30	4,00	1,30	0,42	1,72
Средние количества		5,18	3,73	1,45	0,41	1,86
27 VI	0	5,25	3,65	1,60	1,10	2,70
	9	5,19	3,69	1,50	0,86	2,36
27 VI	0	5,76	4,08	1,68	0,87	2,55
	7	5,70	4,08	1,62	0,70	2,32
26 VI	7	5,82	4,10	1,72	0,74	2,46
28 VI	0	6,12	3,72	2,40	0,85	3,25
Средние количества		5,64	3,89	1,75	0,85	2,60
7 VII	0	5,31	3,96	1,35	0,27	1,62
	11	4,95	4,00	0,95	0,27	1,22
11 VII	0	5,19	3,96	1,23	0,37	1,60
	7,5	5,13	3,52	1,61	0,22	1,83
9 VII	0	5,52	3,54	1,98	0,30	2,28
7 VII	0	5,58	3,84	1,74	0,29	2,03
9 VII	0	6,69	4,08	2,61	1,15	3,76
	8,2	6,57	4,17	2,40	0,58	2,98
8 VII	0	5,64	4,29	1,35	1,17	2,52
	10	5,43	4,32	1,11	0,81	1,92
9 VII	0	5,82	4,32	1,50	0,97	2,47
	9	5,82	4,50	1,32	0,74	2,06
Средние количества		5,64	4,04	1,60	0,60	2,20

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

на соответствующие количества органического вещества, то получаются следующие величины: растворенное органическое вещество около 10,9 мг/л, взвешенное — около 1,6 мг/л, суммарное содержание — около 12,5 мг/л. Судя по количествам углерода, около 65% органического вещества от его суммарного содержания составляет истинно-растворенное вещество, около 22—23% — коллоидно-растворенное и около 12—13% — взвешенное.

По содержанию растворенного и взвешенного органического вещества вода Азовского моря может быть сравнима с водой Каспия [3]. Воды Черного и Белого морей значительно беднее органическим веществом [3].

Основным продуцентом органического вещества в морях является фитопланктон. В Азовском море он весьма обилен. Судя по систематическим исследованиям количеств и распределения фитопланктона в этом водоеме [4, 5], средняя концентрация его может быть выражена величинами порядка 3—4 мг/л в сыром весе. В пересчете на сухое вещество, которое, по А. П. Виноградову [7], составляет около 10% от сырого веса, концентрация фитопланктона выразится величиной порядка 0,3—0,4 мг/л. Несмотря на высокие концентрации фитопланктона в Азовском море содержание его в водах моря в 30—40 раз меньше при расчетах на сухой вес, чем содержание мертвого растворенного и взвешенного органического вещества.

Между тем высокие концентрации живого и мертвого органического вещества в воде Азовского моря определяются главным образом жизнедеятельностью фитопланктона. По нашим расчетам, в условиях Азовского моря до зарегулирования стока р. Дон фитопланктоном продуцировалось в процессе фотосинтеза в среднем около 34 млн т органического вещества (в сухом весе) за вегетационный период в объеме всего моря. Большая продукция фитопланктона является основным фактором, определяющим высокие концентрации живого и мертвого органического вещества в водах этого исключительно продуктивного водоема. Наблюдения после зарегулирования стока р. Дон покажут, насколько изменится величина продукции фитопланктона и содержание живого и мертвого органического вещества в водах Азовского моря в новых условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Krogh a. A. Keys. Methods for the determination of dissolved organic carbon and nitrogen in sea water. Biol. Bull., Plymut, 1934, 67, № 1.
2. В. Г. Дацко. Органическое вещество в воде некоторых морей. Докл. АН СССР, 1939, 24, № 3.
3. В. Г. Дацко и Р. Е. Дацко. Метод для определения органического углерода в природных водах. Докл. АН СССР, 1950, 73, № 2.
4. А. В. Окул. Питание и пища планктоноядных рыб Азовского моря. Тр. АЗЧЕРНИРО, 1940, вып. 12, ч. 2.
5. Г. К. Пицык. О фитопланктоне Азовского моря. Тр. АЗЧЕРНИРО, 1951, вып. 15.
6. Б. А. Скопинцев. Органическое вещество в природных водах. Тр. ГОИНа, 1950, вып. 17 (29).
7. А. П. Виноградов. Химический элементарный состав организмов моря. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1935, III; 1939, V.

Лаборатория гидрохимии
Азовско-Черноморского
научно-исследовательского института
морского рыбного хозяйства и океанографии,
г. Керчь

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ТОМ XXIII

В. Г. ДАЦКО

О ПРОБЛЕМЕ «ОБОРАЧИВАЕМОСТИ» БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДОЕМАХ И О НАПРАВЛЕНИИ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ЕЕ ИЗУЧЕНИИ

При комплексных исследованиях производится ряд гидрохимических определений, результаты которых используются для оценки биологической продуктивности водоемов. Знание количеств и распределения в водах соединений отдельных элементов позволяет судить о степени влияния их на величину первичной продукции органического вещества в водоемах. Величина продукции фитопланктона, являющегося основным продуцентом органического вещества в морях и в других водоемах, определяет обычно общее количество организмов, потребляющих готовое органическое вещество в процессе жизнедеятельности, и часто промысловое значение того или иного водоема. Она лимитируется условиями, в которых протекает жизнедеятельность фитопланктона, т. е. факторами внешней среды. Огромное влияние на жизнедеятельность фитопланктона оказывают также химические факторы, к которым в первую очередь относят соединения таких биогенных элементов, как фосфор и азот. При оценке продуктивности водоемов исследователи ограничиваются обычно сравнительными сопоставлениями содержания биогенных элементов в зоне фотосинтеза с биомассой фитопланктона. При сопоставлениях используются количества фосфатов и нитратов в зоне фотосинтеза, которые, как известно, составляют лишь часть соединений фосфора и азота, содержащихся в природных водах. Известны работы как отечественных, так и зарубежных исследователей, в которых приводятся расчеты продукции фитопланктона по уменьшению содержания фосфатов и нитратов в зоне фотосинтеза в вегетационный период.

Если для предварительных обоснований продуктивности водоемов сравнительные данные по содержанию фосфатов и нитратов в водах являются необходимыми, то этих данных далеко не достаточно при попытках выразить количественными показателями зависимость между продуктивностью водоемов и содержанием этих соединений. Для этого необходимы некоторые дополнительные сведения. Весьма важно знать, например, содержание не только минеральных соединений фосфора и азота в водах, но и органических. Часто количество органических соединений фосфора и азота в зоне фотосинтеза больше, чем минеральных.

В качестве примера можно привести Азовское море. Содержание фосфатов и нитратов в собственно Азовском море, без Таганрогского залива, характеризуется небольшими величинами — в зимние месяцы около 30 мг $P/м^3$ и 60 мг $N/м^3$, а весной оно быстро уменьшается до следов. Небольшие количества фосфатов и нитратов характерны для всего

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

вегетационного периода, тем не менее отмечается усиление и ослабление жизнедеятельности фитопланктона, которое не находится в видимой связи с колебаниями количеств этих соединений в водах моря. Так, например, содержание фосфатов увеличивается от мая к августу. В этот же период происходит увеличение концентрации фитопланктона, летний максимум которой отмечается в августе и почти совпадает с летним максимумом содержания фосфатов.

Зависимость между содержанием соединений фосфора и азота в водах и жизнедеятельностью фитопланктона имеет место, но она несомненно сложнее, чем кажется на первый взгляд, и познать эту зависимость простым сопоставлением содержания фосфатов и нитратов с концентрациями фитопланктона не представляется возможным. Необходимо также учитывать роль органических соединений этих элементов в жизни водоемов. В водах Азовского моря подавляющая часть связанного азота входит в состав органических соединений. Общее его содержание составляет в среднем около 720 мг/м^3, из которых на азот органический приходится около 620 мг/м^3. Содержание органического фосфора в водах моря тоже выше, чем минерального в вегетационный период. Процессы минерализации органических соединений протекают непрерывно, и при повышении температуры значение их для пополнения вод минеральными соединениями азота и фосфора весьма велико. Этим можно объяснить параллельное увеличение содержания фосфатов и концентрации фитопланктона в водах Азовского моря в вегетационный период. Количество солевого аммиака тоже сильно повышается в летний период.

Несомненно, что соединения фосфора и азота, образующиеся в процессе минерализации органических веществ, используются фитопланктоном по мере поступления в зону фотосинтеза. Определяемые аналитическим путем минеральные соединения этих элементов могут рассматриваться лишь как результативные величины тех процессов, от которых зависит пополнение ими зоны фотосинтеза и их потребление. Несомненно также, что процессы минерализации, протекающие в зоне фотосинтеза, повышают круговорот биогенных элементов, особенно в мелких, хорошо прогреваемых до дна водоемах, где вся толща воды к тому же является зоной фотосинтеза. В глубоких водоемах значительная часть потребленных элементов уносится из зоны фотосинтеза вглубь при опускании органических остатков, которые не успевают подвергнуться минерализации в верхних слоях воды.

Поэтому можно ожидать, что при относительно одинаковом поступлении биогенных элементов в зону фотосинтеза мелких и глубоких водоемов получаемая с их участием продукция живого вещества за определенный отрезок времени будет выражаться разными величинами. Различие это обусловливается разной степенью «оборачиваемости» биогенных элементов.

Понятие оборачиваемости биогенных элементов аналогично представлению об оборачиваемости биомасс отдельных групп водных организмов, которым пользуются в гидробиологии для характеристики продукции живого вещества. При изучении динамики живого вещества в водоемах недостаточно представлений о величине остаточной биомассы водных организмов. Дополнительно вводится понятие о «фактической», или «валовой», продукции [1, 2], которая определяется умножением средней биомассы на коэффициент оборачиваемости (P/B-коэффициент).

В такой же мере наши знания о количестве биогенных элементов в зоне фотосинтеза и величине их поступлений извне не могут быть

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

достаточными без учета того, какую продукцию органического вещества может обеспечить это количество элементов в условиях того или иного водоема. Необходимо знать скорость оборачиваемости биогенных элементов, лимитирующих жизнедеятельность фитопланктона. Для характеристики скорости оборачиваемости требуется знать ее коэффициенты.

Годовой коэффициент оборачиваемости биогенного элемента можно представить как отношение величин A/B, где A — необходимое количество биогенного элемента для получения за вегетационный период определенной величины продукции органического вещества теми организмами, которые потребляют соединения этого элемента в процессе синтеза органических веществ из минеральных, и B — фактическое количество биогенного элемента в виде минеральных и нестойких органических соединений, обеспечивающее эту величину продукции органического вещества в условиях данного водоема. При определении величины B необходимо учитывать как содержание соединений биогенного элемента в зоне жизнедеятельности продуцентов органического вещества, так и поступление соединений элемента в эту зону.

Определение коэффициентов оборачиваемости биогенных элементов по ряду причин весьма сложно, однако работать в этом направлении необходимо, так как без решения проблемы оборачиваемости нельзя подойти к количественной характеристике взаимосвязи между продукцией водных организмов и химическими элементами, определяющими ее величину.

Определение коэффициентов оборачиваемости биогенных элементов может выполняться двумя способами — наблюдениями в экспериментальных и в природных условиях. Ряд экспериментальных исследований в этом направлении выполнен Б. А. Скопинцевым [3, 4]. Б. А. Скопинцевым изучалась скорость разложения вещества отмершего планктона при разных температурных условиях, убыль органического фосфора и азота в паводочных взвесях, скорость биохимического потребления кислорода и т. д. Однако несмотря на большую ценность этих исследований одних экспериментальных работ недостаточно, чтобы решить проблему оборачиваемости биогенных элементов в водоемах. Необходимо эти исследования проводить и в природных условиях.

Изучение проблемы оборачиваемости нужно ставить в таких водоемах, которые можно охватить достаточно детальными комплексными исследованиями. Направление исследований представляется следующим: 1) определение величины первичной продукции органического вещества в водоеме за вегетационный период; 2) изучение содержания биогенных элементов в зоне фотосинтеза и определение величины их поступления в эту зону, что тесно связано с изучением баланса биогенных элементов; 3) изучение количества, распределения и динамики органического вещества, которое дало бы возможность составить представление о его ориентировочном балансе в водоемах.

1. Исходной в определении баланса органического вещества и коэффициентов оборачиваемости биогенных элементов является величина первичной продукции органического вещества в водоеме. Там, где фитопланктон достаточно обилен, его продукция является преобладающей в балансе органического вещества и в определении приходных статей баланса имеет основное значение.

Величина продукции фитопланктона может быть учтена посредством использования наблюдений над суточной продукцией кислорода в зоне фотосинтеза. Согласно простейшему уравнению ($CO_2 + H_2O \rightarrow CH_2O + O_2$),

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

количество выделяемого в процессе фотосинтеза кислорода эквивалентно количеству образующегося органического вещества. Таким образом, посредством определения величин суточной продукции растворенного в воде кислорода можно судить об интенсивности процессов образования органического вещества в водоеме. Если получить большое количество наблюдений для зоны фотосинтеза по суточным колебаниям кислорода в течение вегетационного периода, то эти наблюдения можно использовать для расчетов валовой продукции фитопланктона в водоеме за указанный период.

В условиях Азовского моря нами опытным путем получено, что приращению в процессе фотосинтеза растворенного в воде кислорода на 1 мл/л* соответствует приращение органического углерода, равное 0,4 мг/л. Располагая данными по количеству кислорода, образующегося в зоне фотосинтеза за вегетационный период, можно по эквивалентным ему количествам углерода судить о количестве продуцированного в водоеме органического вещества.

Данные для исчисления продукции кислорода можно получать методом экспозиции светлых и затемненных склянок, заполненных исследуемой водой с определенных горизонтов зоны фотосинтеза. Заполненные склянки выдерживаются установленное время на тех же горизонтах; разность между содержанием кислорода в светлых и затемненных склянках дает представление об интенсивности процессов фотосинтеза. Изучение процессов фотосинтеза этим методом проводилось в широком масштабе Г. Винбергом [5] в пресных водоемах. Для морских водоемов С. В. Бруевичем [6] предложен метод определения продукции кислорода по суточным его колебаниям, наблюдаемым в естественных условиях в зоне фотосинтеза. Наблюдения ведутся с судна, стоящего на якоре или находящегося в дрейфе, если большие глубины не позволяют стать на якорь. Определения кислорода производятся на ряде горизонтов зоны фотосинтеза через каждые 3 часа в течение одних или нескольких суток. Суточная продукция вычисляется по предложенным С. В. Бруевичем формулам.

2. Более сложным, чем определение продукции фитопланктона, является изучение содержания биогенных элементов в зоне фотосинтеза и особенно величины их поступления в эту зону. Методика количественного определения минеральных и органических форм азота и фосфора как для пресных, так и для соленых вод существует, хотя некоторые из методов требуют усовершенствования. Данные о содержании биогенных элементов в речных водах и величине сброса их различными реками в водоемы крайне недостаточны. Трудно учесть величину поступления биогенных элементов в зону фотосинтеза из грунтов в мелких водоемах и из слоев, подстилающих зону фотосинтеза в глубоких водоемах. В этом направлении сделаны лишь первые шаги. Очень мало сделано также в отношении изучения поступления биогенных элементов в водоемы с осадками и эоловыми отложениями. Отсутствие достаточного количества данных не позволяет подойти к составлению баланса биогенных элементов в водоемах. В этом направлении сделаны пока лишь отдельные попытки [2].

3. Изучение баланса органического вещества в водоемах — большая проблема, тесно связанная с проблемой оборачиваемости биогенных элементов. Для составления баланса органического вещества учитыва-

* При нормальных условиях.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

ются отдельные статьи его прихода и расхода, из которых можно указать на следующие основные. В приходной части баланса должна быть учтена величина первичной продукции органического вещества, созидаемого фитопланктоном, фитобентосом, а в некоторых водоемах и автотрофными бактериями. Требуется учесть также количество аллохтонного органического вещества, поступающего в водоем с речными водами и при водообмене с другими водоемами, если водообмен имеет место. В расходной части баланса основное значение имеет учет величины отложения органического вещества в грунт, а также вынос его при водообмене с другими водоемами. Изъятие органического вещества при вылове рыбы и других промысловых животных, а также вынос его и поступление при миграциях животных из одного водоема в другой составляют небольшую величину в общем балансе, но ею нельзя пренебрегать, если имеются данные, позволяющие составить представление об этой величине. Располагая соответствующими данными по приходным и расходным статьям баланса, можно судить о количестве органического вещества, которое, образуясь в водоеме и поступая извне, подвергается минерализации. Количество его будет выражаться разностью между общим приходом органического вещества за определенный период времени и суммарным расходом на отложение в грунт и вынос вещества при водообмене, а также при вылове промысловых животных и миграции их в другие водоемы. По соотношению между общим приходом органического вещества и количеством его, которое подвергается минерализации, можно составить представление о том, с какой интенсивностью протекает в водоеме круговорот элементов, участвующих в процессах созидания и разрушения органического вещества.

В изучении баланса большое значение имеют анализы по количественному учету органического вещества, растворенного и взвешенного в водах и отлагающегося в грунт. Надежные данные по органическому веществу можно получить посредством определения органического углерода. Достаточно хорошие результаты по содержанию органического углерода в воде и грунте получаются при использовании азотнокислого метода [7]. Этот метод довольно прост и к тому же единственно пригодный для полного учета органического углерода в морских водах. Затруднения в этих исследованиях имеются при определении величины отложения органического вещества в грунт, так как скорость осадкообразования для многих водоемов еще не изучена.

Нами были выполнены некоторые работы в изложенном направлении и результаты их использованы для определения оборачиваемости биогенных элементов.

На основании изучения баланса органического вещества в Азовском море приводим величины его годового прихода и расхода (табл. 1; органическое вещество пересчитано на сухой вес).

Основное значение в балансе имеет продукция фитопланктона, величина которой исчислена по многолетним наблюдениям над суточными колебаниями кислорода в Азовском море [8]. Продукция фитопланктона составляет около 95% от общего прихода органического вещества за год.

Величина поступления органического вещества с водами рек Дона и Кубани исчислена, исходя из наблюдений над содержанием органического углерода в водах устьевого пространства этих рек и среднегодового их стока. Поступление органического вещества из Черного моря в Азовское и вынос из Азовского в Черное получены посредством использования результатов определений органического углерода в водах этих

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 1

Статьи прихода	Органическое вещество, тыс. т	Статьи расхода	Органическое вещество, тыс. т
1. Продукция фитопланктона	34000	1. Отложение в грунт	4300
2. Поступление со стоком рек Дона и Кубани . .	1000	2. Вынос в Черное море при водообмене	1000
3. Поступление из Черного моря при водообмене . .	400	3. Изъятие органического вещества из водоема при миграции и вылове животных	105
		4. Количество вещества, подвергающегося минерализации	29995
Итого . . .	35400	Итого . . .	35400

морей и величин водообмена между ними. Отложение органического вещества в грунт исчислено по содержанию органического углерода в илах Азовского моря [9] и скоростей осадкообразования, принятых из данных Шостаковича [10]. Изъятие при миграциях и вылове получено из опубликованных величин [11, 12].

Разность между суммарным приходом и расходом дает представление о количестве органического вещества, которое в течение года подвергается минерализации. Минерализации подвергается подавляющее количество органического вещества — порядка 30 млн т, что составляет около 84% общего прихода. Таким образом, по балансу можно судить, что в Азовском море круговорот элементов, связанных с динамикой органического вещества, протекает весьма интенсивно.

По данным А. П. Виноградова [13], среднее содержание фосфора в сухом веществе фитопланктона Азовского моря может быть принято равным 0,6% и азота — 3,5%. Для образования продукции фитопланктона в количестве 34 млн т требуется около 205 тыс. т фосфора и около 1120 тыс. т азота в виде соединений, усваиваемых свободноплавающими водорослями.

Пользуясь данными Гидрохимического института Академии Наук СССР по содержанию соединений фосфора и азота в водах рек Дона и Кубани [14], а также материалами по содержанию этих соединений в водах Азовского моря и величине их поступлений из других источников, можно определить примерное количество используемого фитопланктоном фосфора величиной порядка 26 тыс. т в год и азота порядка 167 тыс. т. Приведенные фактические количества фосфора и азота, которые обеспечивают продукцию фитопланктона, равную 34 млн т, в несколько раз меньше потребных для этого количеств.

Можно полагать поэтому, что используемые фитопланктоном количества этих элементов должны обернуться за вегетационный период 7—8 раз, чтобы обеспечить продукцию фитопланктона в 34 млн т. Такой же величиной выражается и оборачиваемость кремния.

Опыты Б. А. Скопинцева [3] по исследованию процесса минерализации нестойкого вещества планктона показывают, что в условиях Азовского моря приведенные нами величины оборачиваемости биогенных элементов вполне вероятны. В его опытах изучалась скорость накопления минеральных соединений фосфора и азота в воде при разложении

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

отмершего планктона в разных температурных условиях и скорость потребления растворенного кислорода. По его расчетам, время, потребное для разложения нестойкого вещества планктона на 90% при температуре 20°С, составляет около 20 дней. В летний период температура воды в Азовском море в среднем выше 20° и нестойкое вещество планктона может создаться и разрушаться в течение лета 4—5 раз. В весенний период вследствие низких температур воды оборачиваемость элементов ниже и может быть выражена величиной порядка 1—2 единиц. В осенний период возможна оборачиваемость около 2—3 единиц.

Знание коэффициентов оборачиваемости биогенных элементов может быть полезным в решении некоторых теоретически и практически важных вопросов. Так, например, используя коэффициенты оборачиваемости, можно объяснить колебания продуктивности Азовского моря вследствие колебания стока рек и выразить эту зависимость приближенными величинами. Сток рек, впадающих в Азовское море, подвержен сильным колебаниям, особенно сток Дона. Если максимальный сток этой реки составляет более 50 км^3, то минимальный близок к 12—13 км^3. Сток р. Кубани подвержен менее резким колебаниям, но так как сток Дона значительно больше, чем Кубани, то колебания его объема оказывают весьма значительное влияние на величину суммарного речного стока. Бывают периоды, когда суммарный сток Дона и Кубани близок к 22—25 км^3. Средний сток этих рек составляет около 42 км^3.

Естественно, что в соответствии с колебаниями речного стока изменяется количество сбрасываемых в море веществ, в том числе и биогенных элементов. Изменяется также вынос их из Азовского моря в Черное, так как объем речного стока влияет на величину водообмена. Вследствие этого колеблется величина продукции фитопланктона, что может быть одной из основных причин колебаний продуктивности Азовского моря.

Вероятные колебания величины продукции фитопланктона в зависимости от изменения количеств фосфора и азота, используемых водорослями в процессе жизнедеятельности, приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Речной сток	Количество фосфора и азота, участвующих в круговороте, тыс. т		Коэффициент оборачиваемости за вегетационный период	Продукция фитопланктона за вегетационный период (в млн т, сухой вес), по	
	P	N		P	N
Год со средним стоком (42 км^3)	26,6	167	8	34	34
Следующий за ним маловодный год (сток 22 км^3)	19,8	113	8	26,5	26,4
Год маловодный, следующий за маловодным (сток 22 км^3) . .	17,2	99	8	23	22
Год со средним стоком, следующий за маловодным	23,3	137	8	31	31

При расчетах приведенных в табл. 2 величин фосфора и азота предположено, что количества сбрасываемых в море веществ пропорциональны

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

объему речного стока. Учтено изменение выноса фосфора и азота при водообмене между Азовским и Черным морями в связи с колебаниями речного стока. Принято во внимание, что не весь связанный азот и фосфор, вносимый реками и содержащийся в морских водах, может интенсивно участвовать в круговороте, так как значительная часть этих элементов входит в состав стабильных веществ. Определено также ориентировочно значение ряда других факторов, которые оказывают влияние на круговорот биогенных элементов и их баланс.

Данные табл. 2 дают представление лишь о порядке величин, выражающих соотношение между продукцией фитопланктона в Азовском море и количествами фосфора и азота, имеющими трофическое значение и определяющими величину продукции. Величины эти будут уточняться по мере накопления фактического материала, позволяющего внести соответствующие поправки. Однако и их можно использовать для прогнозирования изменений величины продукции органического вещества в Азовском море, которые произойдут в связи с зарегулированием стока рек.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Воробьев. Бентос Азовского моря. Крымиздат, Симферополь, 1949.
2. С. В. Бруевич. О балансе биогенных элементов в Каспийском море. Тр. по комплексн. изуч. Касп. моря, 1941, вып. 14.
3. Б. А. Скопинцев. О скорости разложения органического вещества отмершего планктона. Докл. АН СССР, 1947, 58, № 8; Тр. Всесоюзн. Гидробиолог. общ., 1949, I.
4. Б. А. Скопинцев. Об изменении содержания азота (N) и фосфора (P) в терригенных взвешенных частицах в водной среде. Изв АН СССР, сер. географ. и геофиз., 1948, 12, № 2.
5. Г. Винберг и А. Иванова. Опыт изучения фотосинтеза и дыхания в водной массе озера. Сообщ. 1 и 2. Тр. Лимнолог. ст. в Косине, 1934, вып. 18; 1935, вып. 20.
6. С. В. Бруевич. Гидрохимия среднего и южного Каспия. Изд. АН СССР, 1937.
7. В. Г. Дацко и В. Е. Дацко Метод для определения органического углерода в природных водах. Докл. АН СССР, 1950, 73, № 2.
8. В. Г. Дацко. О причинах заморов рыб в Азовском море. Тр. Азовско-Черноморск. научно-исслед. инст. морск. рыбн. хоз. и океанограф., 1951, вып. 15.
9. Т. И. Горшкова. О характере органического вещества в осадках Таганрогского залива. Докл. АН СССР, 1952, 86, № 2.
10. С. В. Бруевич. Скорость образования донных отложений в Мировом океане. Тр. Инст. океанолог. АН СССР, 1949, 3.
11. А. П. Голенченко. Определение запасов хамсы с самолета. Рыбн. хоз., 1947, № 10.
12. Л. П. Миндер. Промысел и обработка рыбы Азовского моря. Тр. Всесоюзн. Научно-исслед инст. рыбн. пром., 1934, 3.
13. А. П. Виноградов. Химический элементарный состав организмов моря. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1935, 3, 1939, 5.
14. В. Я. Еременко. Вещества, сбрасываемые водой р. Дона в Азовское море. Гидрохим. матер., 1948, XV.

Лаборатория гидрохимии
Азовско-Черноморского
научно-исследовательского института
морского рыбного хозяйства и океанографии,
г. Керчь

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

А. А. МУСИНА и П. П. МИКЕЙ

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СОЛЕНОСТЬЮ И ХЛОРОМ ДЛЯ ВОДЫ АЗОВСКОГО МОРЯ

Гидрографические таблицы, составленные Кнудсеном [1] для вычисления солености и плотности морской воды по величинам содержащегося в ней хлора, впервые были изданы в 1901 г. и с тех пор широко используются в практике океанологических исследований. В основу этих таблиц, как известно, положено соотношение между соленостью морской воды и содержанием в ней ионов хлора, установленное в результате определения этих величин для большого числа проб океанской воды различной солености.

Зависимость между величиной солености и содержанием ионов хлора может быть выражена формулой

$$S‰ = 0{,}030 + 1{,}805\,Cl,$$

в которой, однако, как величины содержания ионов хлора, так и солености не лишены некоторой условности, так как содержание ионов хлора эквивалентно весовому количеству всех галогенов, содержащихся в 1 кг морской воды, а соленость (по Серенсену) выражает всю сумму солей, получаемую при выпаривании 1 кг морской воды и высушивании сухого остатка при 480° при условии, что галогены должны быть замещены эквивалентным количеством хлора, карбонаты переведены в окислы, а органические вещества полностью сожжены [2].

Преимущество применяемого способа определения солености заключается в том, что получающиеся величины солености хорошо воспроизводимы и вместе с тем весьма незначительно отличаются от «истинной» солености. Так, например, для океанской воды с соленостью 35‰ «истинная» соленость соответствует 35,088‰.

Естественно, что к внутренним морям СССР и особенно к изолированным, заметно отличающимся по ионному составу воды от океанской, приведенная выше формула связи между $S‰$ и $Cl‰$ может быть применена лишь в первом приближении.

При вычислении солености воды этих морей по океанографическим таблицам получается погрешность, которая может привести к значительному искажению действительной солености. Между тем точное знание величины солености и плотности морской воды имеет большое значение для океанологии и является основным условием для изучения различного рода процессов, связанных с динамикой вод.

Вопрос о необходимости установления физико-химических постоянных для наших южных водоемов и составление для них специальных таблиц

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

обсуждался еще на Втором Всесоюзном гидрологическом съезде в 1928 г. Согласно постановлению, гидрохимической группе Государственного Гидрологического института было предложено провести работу по определению хлорного коэффициента для воды Черного моря.

Эта работа была выполнена Э. В. Баярунас [3] в 1931 г. К большому сожалению, общая соленость воды Черного моря определялась Э. В. Баярунас не стандартным методом ($S_{480°}$), принятым в основу определения солености океанской воды, а методом Ефремова (выпариванием воды с содой и высушиванием сухого остатка при 180°), вследствие чего полученные результаты не могли быть сопоставлены с результатами Кнудсена. Вместе с тем сам по себе метод Ефремова недостаточно надежен и не может быть рекомендован для определения солености морской воды. Несоответствие между величинами сухих остатков ($S_{180°}$ и $S_{480°}$) подтвердилось также и нашими исследованиями, в результате которых было установлено, что соотношение между этими величинами для воды различных морей (Баренцова, Каспийского, Азовского) не постоянно. Найденные нами отношения $S_{180°}/S_{480°}$ колебались в широких пределах, причем наибольшие отклонения отмечены для проб воды с низкой соленостью.

Установленный Э. В. Баярунас как среднее из 25 определений хлорный коэффициент для воды Черного моря равен 1,814. Близкое к этому соотношение при $S_{180°}$ было установлено также в результате работ П. Данильченко [4] и Е. Ф. Скворцова и В. И. Никитина [5]. Найденная величина хлорного коэффициента для воды Черного моря, как можно видеть из сопоставления с данными для океана, значительно превышает величину, установленную для океанской воды.

В 1938 г. А. В. Трофимовым [6] было установлено соотношение между хлором и удельным весом воды Каспийского моря, а в 1939 г. в Государственном Гидрологическом институте авторами определено для этого моря соотношение между соленостью и хлором [7].

В целях сравнимости полученных результатов с результатами Кнудсена определение солености (плотных остатков) производилось стандартным методом Серенсена. В результате этой работы был установлен хлорный коэффициент для основной воды Каспийского моря и выведена общая формула связи между соленостью и хлором для всего Каспия, исключая отдельные опресненные районы.

Следующая работа, касающаяся Азовского моря, а именно установление соотношения между соленостью и хлором для воды Азовского моря, была выполнена авторами в 1940 г. Результаты этих исследований излагаются в настоящей статье.

Азовское море, так же как и Каспийское, относится к числу солоноватоводных водоемов СССР, занимающих промежуточное положение между пресноводными водоемами (соленость меньше $0{,}3‰$) и типичными морями (соленость больше $24{,}7‰$). Подобно другим полуизолированным морям СССР вода Азовского моря отличается от океанской не только пониженной соленостью, но и в ионном составе наблюдаются отклонения от установленного для воды открытых морей и океана постоянства между ионами.

Рассматривая Азовское море в целом, включая Сиваш, не трудно заметить, что по распределению солености его можно разделить на три части, резко отличающиеся между собой: Сиваш, собственно Азовское море и Таганрогский залив [8]. Совершенно особое положение занимает сильно осолоненный Сиваш, являющийся обособленным заливом Азовского моря. Соленость Сиваша колеблется в очень широких пределах,

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

примерно от 7‰ до величин, в несколько раз превышающих предельные величины солености солоноватых вод.

Таганрогский залив представляет собой самую опресненную часть Азовского моря. Соленость его подвержена значительным колебаниям, что, с одной стороны, связано с бо́льшим или меньшим притоком пресной воды, с другой — с силой, направлением и продолжительностью ветров. Как общее правило, соленость его сильно понижается в направлении с запада на восток, причем в предустьевом районе Дона нередко можно встретить речную воду.

В целях удобства изучения Азовское море разделено на 13 районов: центральный и 12 периферических, включая Таганрогский залив.

Пункты взятия проб воды для проведения работы по определению хлорного коэффициента были намечены с таким расчетом, чтобы охватить исследованиями все наиболее характерные по распределению солености как опресненные, так и неопресненные районы моря.

Особое внимание было обращено на Таганрогский залив, подверженный мощному влиянию Дона. В общей картине опреснения Азовского моря роль Дона понятна сама собой, если принять во внимание, что из всего речного стока в море сток Дона составляет более 70%.

Большой интерес представляет также район, подверженный опресняющему влиянию стока Кубани, но, к сожалению, пробы воды в этом районе не были взяты вследствие плохой погоды.

Пробы воды были взяты в намеченных 10 пунктах Азовско-Черноморским институтом рыбного морского хозяйства и океанографии в ноябре 1939 г. в бутылки зеленого стекла емкостью 1 л, закрытые затем резиновыми пробками и залитые менделеевской замазкой. Анализ их производился в Государственном Гидрологическом институте, причем хорошо отстоявшиеся пробы воды сифонировались в чистые бутылки и хранились до анализа герметически закупоренными. Навески воды для анализа отбирались из бутылок также при помощи слива́ния через сифон с соблюдением всех предосторожностей против испарения.

Ниже приводится принятая нами методика определения хлора, плотных остатков и проведения полных химических анализов, которая более подробно изложена в работе «Хлорный коэффициент для воды Каспийского моря» [7].

Потребовавшаяся в связи с определением плотных остатков по Серенсену аналитическая работа сводилась к следующим основным операциям: 1) к определению хлора в исследуемой пробе воды, 2) к определению плотного остатка и 3) к определению хлора в плотном остатке.

Хлор определялся посредством весового титрометрического метода по Фольгарду. Навеска воды от 15 до 50 г (в зависимости от солености) отвешивалась на аналитических весах в весовых пипетках с точностью до 0,5 мг. Для титрования применялся 0,1 н. раствор $AgNO_3$ и приблизительно такой же концентрации раствор NH_4CNS. Избыток серебра оттитровывался роданистым аммонием в присутствии нитробензола. В качестве индикатора применялись железоаммиачные квасцы. Титр раствора $AgNO_3$ устанавливался и многократно проверялся по навескам химически чистых препаратов NaCl и KCl. Среднее расхождение между параллельными определениями не превышало 0,002‰.

Для определения плотных остатков по Серенсену навески воды от 50 до 150 г (в зависимости от солености), отвешенные в стаканы из иенского стекла и подкисленные HCl, упаривались на водяной бане до объема 10—15 мл. В процессе выпаривания к ним неоднократно прибавлялась

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

небольшими порциями свежеприготовленная хлорная вода для замещения брома хлором и окисления органического вещества. Затем пробы воды переносились из стаканов в предварительно взвешенные конические колбочки из пенского стекла емкостью 80 мл и снова упаривались до начала кристаллизации. Далее колбочки с осадками переносились в сушильный шкаф и выдерживались в нем сначала в течение нескольких часов при температуре 90°, а затем в течение суток при 150°. После этого они переносились в муфельную печь, температуру которой при помощи терморегулятора медленно поднимали до 380°. При этой температуре колбочки с плотными остатками, наполовину закрытые пробками, выдерживались в муфельной печи в течение 24 часов и затем в течение еще 48 часов при температуре 480°. Затем муфель выключался, колбочки закрывались пробками и переносились в эксикатор.

Следует отметить, что при высушивании плотных остатков во избежание образования крупных кристаллов и возможного растрескивания их необходимо весьма внимательно следить за тем, чтобы температура муфельной печи поднималась как можно медленнее.

Взвешивание плотных остатков производилось через 2 часа после выдерживания их в эксикаторе. Затем плотные остатки растворялись в слабой азотной кислоте. Определение хлора в растворе производилось описанным выше методом. Из сопоставления результатов определения хлора можно было видеть, что найденные величины несколько отличались от первоначально установленных. Пониженное содержание хлора, установленное титрованием растворенного плотного остатка, свидетельствовало о потере хлора (в виде HCl) за счет частичного превращения $MgCl_2$ в MgO в процессе выпаривания и высушивания плотных остатков. Поэтому в найденный посредством взвешивания результат определения плотного остатка вводился поправочный член, который вычислялся посредством умножения коэффициента K $\left(K=\frac{Cl_2-O}{Cl_2}=1-\frac{16,0}{70,91}=\frac{54,91}{70,91}\right)$ на величину, соответствующую разности между двумя определениями хлора.

Наряду с определением плотных остатков стандартным методом Серенсена для некоторых проб воды Азовского моря плотные остатки были определены также и методом Ефремова. Для этого навески воды в 25—50 г (в зависимости от солености) с количеством соды, раза в три превышающим вес предполагаемого плотного остатка, упаривались на водяной бане в стеклянных бюксах емкостью 50—60 мл и затем высушивались в сушильном шкафу до постоянного веса при температуре 180°.

В дополнение к плотным остаткам для двух проб воды Азовского моря были сделаны полные химические анализы (табл. 1).

Как уже было отмечено, в настоящее время имеется очень мало данных относительно солевого состава воды Азовского моря. В литературе приводятся результаты трех полных химических анализов: один анализ поверхностной пробы воды, взятой в центральной части Азовского моря в 1922 г., был выполнен Е. Н. и Н. И. Позняковыми [9] и два анализа поверхностной воды, взятой в Таганрогском заливе в 1913 и 1927 гг., произведены Э. Э. Карстенсом [10] (табл. 2).

Для сравнения солевого состава воды Азовского моря с Мировым океаном и с водой реки Дон для последних также приводится средний солевой состав. Солевой состав Дона рассчитан как среднее из среднемесячных наблюдений за ряд лет (данные кадастра Государственного Гидрологического института).

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 1

Ионный состав воды Азовского моря (по анализам А. А. Мусиной и Н. И. Микей)

Дата и место взятия пробы	Компоненты	г на 1 кг воды	% от Σ ионов	мг-экв.	Компонент Cl′	Дата и место взятия пробы	Компоненты	г на 1 кг воды	% от Σ ионов	мг-экв.	Компонент Cl′	Мировой океан, по Диттмару: компоненты	Мировой океан, по Диттмару: % от Σ солей	Мировой океан, по Диттмару: компонент Cl′	Река Дон (средний состав): компоненты	Река Дон (средний состав): % от Σ солей
14 XI 1939, середина Таганрогского залива	$Na^{\cdot}$	2,917	30,22	126,85	0,5569	12 XI 1939, центральная часть моря	$Na^{\cdot}$	3,810	30,51	165,65	0,5660	Na	30,59	0,5524	$Na^{\cdot}$	} 10,3
	$K^{\cdot}$	0,090	0,93	2,30	0,01718		$K^{\cdot}$	0,111	0,89	2,84	0,01629	$K^{\cdot}$	1,11	0,02002	$K^{\cdot}$	
	$Ca^{\cdot\cdot}$	0,157	1,63	7,83	0,02997		$Ca^{\cdot\cdot}$	0,179	1,43	8,92	0,02630	$Ca^{\cdot\cdot}$	1,20	0,02163	$Ca^{\cdot\cdot}$	19,7
	$Mg^{\cdot\cdot}$	0,359	3,72	29,51	0,06850		$Mg^{\cdot\cdot}$	0,466	3,74	38,34	0,06831	$Mg^{\cdot\cdot}$	3,75	0,06763	$Mg^{\cdot\cdot}$	5,2
	SO_4''	0,810	8,39	16,86	0,1546		SO_4''	1,009	8,08	21,03	0,1480	SO_4''	7,69	0,1389	SO_4''	19,6
	CO_3''	0,068	0,70	2,25	0,01298		CO_3''	0,068	0,55	2,25	0,00996	CO_3''	0,21	0,0038	CO_3''	32,9
	Cl'	5,238	54,26	147,74	1,0000		Cl'	6,824	54,65	192,45	1,0000	Cl'	55,29	1,0000	Cl'	12,3
	Br'	0,015	0,15	0,19	0,00289		Br'	0,019	0,15	0,24	0,00280	Br'	0,19	0,00340		
		9,654	100%	333,51	—			12,486	100%	431,72	—					
	Плотный остаток при 480° 9,609						Плотный остаток при 480° 12,452									

Таблица 2

Ионный состав воды Азовского моря по анализам Э. Э. Карстенса (анализы № 1 и № 2) и Е. Н. и Н. Н. Позняковых (анализ № 3)

Дата и место взятия пробы	Компоненты	г на 1 кг воды	% от Σ ионов	мг-экв.	Компонент Cl′	Дата и место взятия пробы	Компоненты	г на 1 кг воды	% от Σ ионов	мг-экв.	Компонент Cl′	Дата и место взятия пробы	Компоненты	г на 1 кг воды	% от Σ ионов	Компонент Cl′
Анализ № 1, 7 XI 1913, Таганрогский залив, 5 км от берега (г. Ейск)	$Na^{\cdot}$	2,181	30,22	94,60	0,5565	Анализ № 2, 10 V 1927, Таганрогский залив у берега (г. Ейск)	$Na^{\cdot}$	1,662	30,09	72,08	0,5612	Анализ № 3, 1922 г., центральная часть	$Na^{\cdot}$	3,485	30,39	0,5601
	$K^{\cdot}$	0,036	0,49	0,92	0,00918		$K^{\cdot}$	0,027	0,49	0,69	0,00912		$K^{\cdot}$	0,143	1,24	0,02298
	$Ca^{\cdot\cdot}$	0,125	1,74	6,25	0,03189		$Ca^{\cdot\cdot}$	0,116	2,10	5,82	0,03917		$Ca^{\cdot\cdot}$	0,171	1,49	0,02748
	$Mg^{\cdot\cdot}$	0,287	3,98	23,55	0,07323		$Mg^{\cdot\cdot}$	0,211	3,82	17,22	0,07125		$Mg^{\cdot\cdot}$	0,475	4,14	0,07635
	SO_4''	0,602	8,34	12,49	0,15361		SO_4''	0,461	8,35	9,60	0,15569		SO_4''	0,885	7,72	0,14226
	CO_3''	0,068	0,94	2,27	0,01735		CO_3''	0,085	1,54	2,77	0,02871		CO_3''	0,086	2,75	0,01382
	Cl'	3,919	54,29	100,65	1,0000		Cl'	2,961	53,61	83,53	1,0000		Cl'	6,221	54,26	1,0000
		7,218	100%	—	—			5,523	100%	—	—			11,466	100%	—

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Из сопоставления результатов анализов можно видеть, что по относительному солевому составу вода Азовского моря отличается от океанской заметно повышенным содержанием HCO'_3 и CO''_3 и менее значительным преобладанием SO''_4. Преобладание этих ионов сказывается по мере увеличивающегося опреснения и особенно резко выражено для наиболее опресненной воды Таганрогского залива. Как видно из данных табл. 1 и 2, отношение Ca/Cl повышается от 0,02630 в центральной части моря до 0,03917 в Таганрогском заливе, соответственно с этим CO_3/Cl — от 0,0096 в центральной части до 0,02871 в заливе. Заметное повышение установлено также для отношения SO_4/Cl.

В. А. Азлецкий [10] отмечает пониженное содержание ионов калия в воде Азовского моря, считая это основным отличием азовской воды от океанской. В наших анализах установлено также несколько пониженное содержание ионов калия, в то время как по анализу Позняковых содержание его в воде Азовского моря значительно выше, чем в океанской. В остальном же все приведенные анализы обнаружили достаточно близкую сходимость, свидетельствующую об относительном постоянстве солевого состава основной воды Азовского моря и заметной метаморфизации ее в районе Таганрогского залива, подверженного мощному влиянию Дона.

Результаты определения хлора и плотных остатков по Серенсену и по Ефремову приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Величины плотных остатков и данные по хлору для воды Азовского моря (1939 г.)

Районы	Таганрогский залив					Северо-западная часть моря	Таганрогский залив	Северное побережье
Станция	1	2	2а	3	3а	4	5	6
Дата	14 XI	14 XI	14 XI	14 XI	14 XI	20 XI	13 XI	17 XI
Cl ‰	3,686	5,184	5,238	5,861	5,881	6,078	6,260	6,538
Плотный остаток при 180° ($S_{180°}$)	6,915	9,603	9,693	—	—	11,191	11,510	—
$S_{180°}$/Cl	1,876	1,852	1,850	—	—	1,841	1,839	1,834
Плотный остаток при 480° ($S_{480°}$)	6,815	9,511	9,609	10,726	10,749	11,100	11,454	11,945
$S_{480°}$/Cl	1,849	1,834	1,835	1,830	1,828	1,826	1,829	1,827
$S_{180°}/S_{480°}$	1,0146	1,0096	1,0088	—	—	1,0083	1,0048	1,0058
Соленость, вычисленная по Кнудсену (S')	6,683	9,387	9,484	10,609	10,645	11,001	11,329	11,831
$S_{480°} - S'$	0,132	0,124	0,125	0,117	0,104	0,099	0,125	0,114

В табл. 3 представлены данные, относящиеся к Таганрогскому заливу и трем периферическим районам северной части Азовского моря, а в табл. 4 — данные, относящиеся к центральной части моря и трем примыкающим к ней районам.

Кроме того, в табл. 4 приведены результаты определений плотных остатков по Серенсену и по Ефремову и данные по хлору для проб воды Баренцова моря, взятых в районе теплого течения.

Для удобства сравнения весь обработанный материал расположен в порядке возрастающих величин хлора — от 3,686 до 6,538 Cl‰ в табл. 3

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 4

Величины плотных остатков и данные по хлору для воды Азовского моря (1939 г.)

	Южная часть	Западная часть	Северо-восточная часть		Центральная часть				Южная часть	Среднее	Баренцово море	
	11 XI	20 XI	17 XI	17 XI	19 XI	19 XI	12 XI	12 XI	11 XI	—	—	—
Cl ‰	6,569	6,583	6,734	6,803	6,820	6,823	6,824	6,824	6,888	6,763	19,390	19,390
Плотный остаток при 180° ($S_{180°}$)	12,085	12,088	—	—	—	—	12,540	12,528	12,648		35,166	35,155
$S_{180°}$/Cl	1,839	1,837	—	—	—	—	1,837	1,836	1,836	1,837	1,811	1,813
Плотный остаток при 480° ($S_{480°}$)	12,009	12,025	12,290	12,412	12,439	12,460	12,451	12,454	12,563	12,345	35,040	35,038
$S_{480°}$/Cl	1,828	1,826	1,825	1,825	1,824	1,826	1,825	1,826	1,824	1,825	1,807	1,807
$S_{180°}/S_{480°}$	1,0063	1,0052	—	—	—	—	1,0071	1,0059	1,0047	1,0058	1,003	1,003
Соленость, вычисленная по Кнудсену (S′)	11,887	11,912	12,185	12,309	12,340	12,345	12,347	12,347	12,463	—	35,03	
$S_{480°} - S'$	0,122	0,113	0,105	0,103	0,099	0,115	0,105	0,107	0,100	0,107	0,009	

Таблица 5

Cl ‰ в воде Азовского моря

	Южная часть	Западная часть	Северо-западная часть		Северное побережье		Таганрогский залив			Северо-восточная часть	Восточное побережье	Юго-восточная часть	Центральная часть
Среднее за 1939 г. (зима, весна, лето и осень)	6,78	6,56	6,56	6,45	6,38	6,43	5,20	4,10	0,87	6,71	6,64	6,70	6,69
Среднее за 1913—1939 гг. (сентябрь — ноябрь)	6,30	5,97	6,07	5,81	5,74	5,91	4,43	3,29	1,54	5,85	5,69	6,12	6,14
Число лет	19	13	8	11	15	13	14	10	17	15	10	12	19

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

и от 6,569 до 6,888 $Cl^0/_{00}$ в табл. 4. Для сопоставления этих данных со средними многолетними в табл. 5 приведены средние значения для хлора, рассчитанные для осенних месяцев (сентябрь, октябрь и ноябрь) с 1913 по 1939 г., и, кроме того, средние годичные данные за 1939 г.

Первое, что бросается в глаза при сравнении данных табл. 3 и 5, это высокие значения $Cl^0/_{00}$ в Таганрогском заливе (восточная часть), наблюденные в период взятия проб 14 XI 1939. Известно, что соленость Таганрогского залива в зависимости от воздействия гидро- и метеорологических факторов колеблется в значительных пределах, однако для восточной части залива наиболее характерны сравнительно низкие солености, в редких случаях превышающие $2^0/_{00}$ Cl.

Исключительное осолонение этого района в указанный период ($3{,}686^0/_{00}$ Cl в восточной части и $5{,}861^0/_{00}$ Cl в западной) следует рассматривать как результат особенно сильного нагона воды из Азовского моря. Поэтому наблюденные нами величины являются случайными и не вполне отражают характер распределения солености в Таганрогском заливе.

Таким образом, в конечном итоге оказалось, что наиболее важный для нас район, с бо́льшим диапазоном солености и вместе с тем наиболее показательный для установления связи между соленостью и хлором, не мог быть исследован нами с надлежащей полнотой.

Некоторое несоответствие в распределении солености, как видно из сопоставления наших данных со средними многолетними, обнаружено также для района, находящегося под непосредственным влиянием притока более соленой воды из Керченского пролива. Указанный район характеризуется относительно высокой соленостью, в среднем несколько превышающей соответствующие величины, найденные для основной воды Азовского моря. По нашим данным, наоборот, отмечено некоторое опреснение этого района, что объясняется, повидимому, значительным притоком вод Кубани и также не характерно для этого района.

Для определения величин плотных остатков в северной части Азовского моря, включая Таганрогский залив, было взято 6 проб воды (табл. 3).

Заметно повышенное значение хлорного коэффициента 1,849, установлено только для самой опресненной пробы воды Таганрогского залива. В дальнейшем, по мере движения вод к западу величины хлорных коэффициентов $S_{480°}/Cl$ понижаются от 1,834 до 1,827. Небольшое отклонение обнаружено для одной пробы воды.

Что касается величины плотных остатков, определяемых методом Ефремова ($S_{180°}$), то эти последние также обнаружили достаточно стройную картину постепенного повышения по мере повышения содержания хлора. Отношение $S_{180°}/Cl$ понижается от 1,876 до 1,839. Вместе с тем отношение $S_{180°}/S_{480°}$, так же как и для Каспия, не остается постоянным и уменьшается по мере увеличения солености. Так, например, для наиболее опресненной пробы при содержании хлора $3{,}686^0/_{0}$ отношение $S_{180°}/S_{480°}$ равно 1,0146, в то время как при солености, соответствующей $6{,}260^0/_{00}$ Cl, оно равно 1,0048.

Более однообразная картина как в отношении абсолютных величин плотных остатков, так и в отношении хлорных коэффициентов установлена для центральной части моря (табл. 4). Для исследования было взято 9 проб воды, из них 6 проб поверхностной воды и 3 глубинной (причем содержание хлора в них колебалось от 6,569 до $6{,}888^0/_{00}$). Об относительной однородности солевого состава вод этих районов можно судить по величинам хлорных коэффициентов, обнаруживающих весьма незначительные колебания. Выведенный как среднее из 9 определений плотных остатков по

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Серенсену хлорный коэффициент для неопресненной основной воды Азовского моря равен 1,825.

Идентичность относительного солевого состава неопресненной воды Азовского моря подтвердилась также и результатами определений плотных остатков методом Ефремова. При этом соотношение между величинами плотных остатков, определяемых тем и другим методом, для основной азовской воды оказалось более постоянным. Среднее отношение $S_{180°}/S_{480°}$ равно 1,0058 при колебаниях 1,0071—1,0052.

В дополнение к величинам плотных остатков и данным по хлору в табл. 3 и 4 приведены также величины солености, вычисленные для воды Азовского моря по океанологическим таблицам. При сопоставлении этих величин с наблюденными можно видеть, что непосредственно определяемые величины соленостей для воды Азовского моря превышают вычисленные по таблицам приблизительно на одну и ту же величину, в среднем это составляет 0,11‰, при колебаниях 0,125—0,099‰).

Далее из таблиц можно видеть, что величины плотных остатков по Серенсену ($S_{180°}$), определенные для воды Баренцова моря в качестве общего контроля анализа, обнаружили достаточно близкую сходимость с результатами, вычисленными по таблицам Кнудсена. Однако соотношение между величинами плотных остатков $S_{180°}/_{480°}$, как и следовало ожидать, для воды Баренцова моря оказалось несколько ниже, чем для Азовского.

Большой интерес, как уже было отмечено, представляет сопоставление величин непосредственно определяемой солености с весовым количеством всех солей, установленным в результате полного химического анализа. По данным Серенсена, для океанской воды нормального состава с соленостью 35‰, содержащей в 1 кг воды 52 мг связанной углекислоты и 65 мг брома, истинное содержание всех солей равно 35,088‰. Снижение величины солености, определяемой методом Серенсена, за счет углекислоты и брома составляет, таким образом, 0,25% от весового содержания всех солей. Для более опресненных вод с несколько повышенным содержанием карбонатов этот процент повышается. По нашим данным, для воды Азовского моря с соленостью 9,609‰ (табл. 1) истинное весовое содержание всех солей, установленное в результате суммирования катионов и анионов, при полном химическом анализе равно 9,654‰. Превышение истинной солености, равное 0,045‰, составляет 0,46% от определяемой методом Серенсена. Во втором случае для пробы воды с соленостью 12,452‰ это превышение, равное 0,034‰, составляет 0,28%.

Весьма возможно, что истинное весовое содержание всех солей не вполне соответствует установленным величинам, если принять во внимание большое число операций, требующихся для определения каждого ингредиента при полном химическом анализе и учесть допускаемые при этом погрешности. Тем не менее приведенные выше цифры весьма показательны и достаточно надежны для того, чтобы на основании их можно было судить об известной точности анализа.

Общая зависимость между соленостью и хлором для воды Азовского моря на основе экспериментальных данных (величины плотных остатков и содержание хлора) была установлена способом наименьших квадратов. В результате оказалось, что эта связь может быть выражена уравнением прямой в виде:

$$S=0,21+1,794\ Cl.$$

Вычисленные по этой формуле величины S‰ (табл. 6) весьма незначительно отклоняются от установленных эмпирически. Максимальное отклонение не превышает 0,02‰.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 6

Величины хлорных коэффициентов для воды Азовского моря с различной степенью опреснения, соответствующие солености и разность между вычисленными по формуле соленостями и величинами плотных остатков

№ п.п.	Cl‰	S‰/Cl‰	S‰		ΔS‰
			плотный остаток при 480°	вычисленная по формуле $S‰ = 0{,}21 + 1{,}794\ Cl‰$	
1	3,686	1,849	6,815	6,822	+0,007
2	5,184	1,834	9,511	9,510	—0,001
3	5,238	1,835	9,609	9,607	—0,002
4	5,861	1,830	10,726	10,725	—0,001
5	5.881	1,828	10,749	10,761	+0,012
6	6,078	1,826	11,100	11,114	+0,014
7	6,260	1,829	11,454	11,440	—0,014
8	6,538	1,827	11,945	11,939	—0,006
9	6,569	1,828	12,009	11,995	—0,007
10	6,583	1,826	12,025	12,020	—0,005
11	6,734	1.825	12,290	12,291	+0,001
12	6,803	1,825	12,412	12,414	+0,002
13	6,820	1,824	12.439	12,445	+0,006
14	6,823	1,826	12,460	12,451	—0,009
15	6,824	1,825	12,451	12,452	+0,001
16	6,824	1,825	12,454	12,452	—0,002
17	6,888	1,824	12,563	12,567	+0,004

Чтобы получить хотя бы приблизительное представление о том, как может сказаться на величинах хлорного коэффициента более сильное опреснение, нами была сделана попытка установить зависимость между $S‰$ и $Cl‰$ для сильно опресненных районов путем расчета на основании следующих соображений.

Полагая, что опреснение северо-восточной части Азовского моря происходит в результате смешения основной азовской воды средней солености с водой Дона, были сделаны попытки вычислить зависимость между величинами $S‰$ и $Cl‰$ для воды этого района, базируясь на данных среднегодового солевого состава воды Дона, с одной стороны, и на среднем содержании хлора и на хлорном коэффициенте для основной азовской воды, с другой. Аналогичный расчет был произведен П. М. Киповичем и С. В. Брусевичем для установления связи между соленостью и хлором опресненной каспийской воды в районе влияния Волги.

Для вычисления среднегодовой солености и среднегодового содержания хлора в воде Дона были использованы данные кадастра Государственного Гидрологического института, материалы годичных циклов гидрохимических наблюдений, а также данные по стоку. Исходя из этих данных, за среднегодовую соленость Дона было принято 0,23 г/л и среднегодовое содержание хлора 0,02 г/л, а для основной воды Азовского моря, соответственно, среднее содержание хлора $6{,}09‰$ и соленость $11{,}14‰$. Выражая связь между величинами $S‰$ и $Cl‰$ для воды Дона и основной воды Азовского моря соответствующими уравнениями

$$1)\ 0{,}23 = a + b \cdot 0{,}02, \qquad 2)\ 11{,}14 = a + b \cdot 6{,}09$$

и решая эти уравнения относительно a и b, получаем $a = 0{,}20$, $b = 1{,}797$.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Вычисленная на основании этих данных связь между величинами $S^0/_{00}$ и $Cl^0/_{00}$ для опресненной северо-восточной части Азовского моря может быть выражена в виде

$$S = 0{,}20 + 1{,}797\ Cl.$$

Весьма показателен тот факт, что эта формула почти полностью совпадает с установленной на основании непосредственно определяемых величин солености и хлора.

Величины соленостей, вычисленные для воды Азовского моря, при содержании хлора от 0,5 до $6{,}5^0/_{00}$ по той и другой формуле обнаружили достаточно близкую сходимость (табл. 7). Максимальные расхождения не превышают 0,01, что практически почти не имеет значения. Имея в виду, что среднегодовой солевой состав реки Кубани весьма незначительно отличается от такового для реки Дона, можно полагать, что приведенная выше формула связи между величинами $S^0/_{00}$ и $Cl^0/_{00}$ может быть применена и к районам, подверженным влиянию реки Кубани.

Таблица 7

Результаты вычисления солености воды Азовского моря по формулам

$Cl^0/_{00}$	$S^0/_{00} = 0{,}21 + 1{,}794\ Cl^0/_{00}$	$S^0/_{00} = 0{,}20 + 1{,}797\ Cl^0/_{00}$	$\Delta S^0/_{00}$	$Cl^0/_{00}$	$S^0/_{00} = 0{,}21 + 1{,}794\ Cl^0/_{00}$	$S^0/_{00} = 0{,}20 + 1{,}797\ Cl^0/_{00}$	$\Delta S^0/_{00}$
0,2	0,559	0,559	+0,	3,5	6,489	6,489	+0,0
0,5	1,107	1,098	+0,009	4,0	7,386	7,388	+0,002
1,0	2,004	1,997	+0,007	4,5	8,283	8,286	+0,003
1,5	2,901	2,895	+0,006	5,0	9,180	9,185	+0,005
2	3,798	3,794	+0,004	5,5	10,077	10,083	+0,006
2,5	4,695	4,692	+0,003	6,0	10,974	10,992	—0,008
3,0	5,592	5,591	+0,001	6,5	11,871	11,880	—0,009

Отсюда можно заключить, что несмотря на значительное колебание солености воды Азовского моря в зависимости от воздействия различного рода факторов, из которых главные: выпадение осадков, приток пресной воды, обмен с Черным морем, с Сивашем и т. д., для него, также как и для Каспийского, можно, повидимому, установить общую формулу связи между величинами $S^0/_{00}$ и $Cl^0/_{00}$. В настоящее время такая связь, в достаточной степени точно подтверждающаяся экспериментальными данными, установлена только для воды с соленостью, колеблющейся в пределах $3{,}6—6{,}8^0/_{00}$ Cl.

В заключение следует отметить, что ввиду отсутствия данных для сильно опресненных районов было бы целесообразно провести дополнительные исследования воды Азовского моря низких соленостей (содержание хлора меньше $3{,}5^0/_{00}$) и сопоставить результаты этих исследований с установленными.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Knudsen. Forch c Sörensen S. P. L. Wissenschaft. Meeresuntersuch., Kiel, 1902, 6, № 7.
2. S. Sörensen. Danske Vidensk Selskov Skiifter, Kopenhagen, 1902. XII (6).
3. Э. В. Баярунас. К вопросу об определении хлорного коэффициента в воде Черного моря Гидрохим матер., 1932, VIII.
4. П. Даниильченко. О соотношении сухого остатка и хлора в воде Черного моря Зап. Крымск. общ. ест. и люб. природы, 1926, IX.
5. Е. Ф. Скворцов и В. П. Никитин. Гидрологический разрез Черного моря, произведенный в феврале 1923 г. на гидрографическом судне «Ингул». Зап. по гидрограф., 1924, XVIII

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

6. А. В. Трофимов. Соотношение между хлором и удельным весом воды Каспийского моря. Метеоролог. и гидролог., 1939, № 6.
7. А. А. Мусина и И. И. Микей. Хлорный коэффициент для воды Каспийского моря. Тр. научно-исслед. учрежден. Гидрометеослужбы СССР, 1941, сер. V, вып. 2.
8. Н. М. Книпович. Солевой режим Азовского моря. Изв. Гос. Гидролог. инст., 1934, № 63.
9. Н. М. Книпович. Тр. Азовско-Черноморск. научно-промыслов. эксиед., 1932, вып. 5.
10. В. А. Азлецкий. Лечебное купание в Азовском море. Курортолог. и физиотерап., 1933, № 6.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

Б. А. СКОПИНЦЕВ и Л. П. КРЫЛОВА

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА — ВОДНОГО ГУМУСА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД СУШИ

Известно, что определенной группе растворенного органического вещества поверхностных и грунтовых вод свойственна желто-коричневая окраска различной интенсивности, что и обусловливает наличие соответствующего цвета этих вод (конечно при отсутствии в них взвешенных частиц). Эта группа растворенного органического вещества представлена главным образом водным гумусом терригенного происхождения, а именно — почвенного, растительного и торфяного. Водный гумус планктонного происхождения, а также «светлый» гумус почв бесцветен или только слабо окрашен [1].

Определение количества окрашенного органического вещества обычно производится визуальным методом — методом определения «цветности» воды: исследуемая профильтрованная вода сопоставляется с цветом платиново-кобальтовой шкалы и цветность выражается в градусах [2]. Значительно реже проводятся определения при помощи спектрофотометров.

Большое значение имеет оценка доли участия окрашенного органического вещества во всей массе водного гумуса, что и может быть определено путем установления зависимости между интенсивностью окрашенности воды и общим содержанием в ней органического вещества.

В этих целях нами и проведены соответствующие определения в 44 образцах воды различных озер, водохранилищ и рек Европейской части Советского Союза и особенно Московской области. В этих водах производились определения цветности, коэффициента поглощения света, органического углерода по варианту метода мокрого сожжения [3] и перманганатной окисляемости в кислой среде.* Для устранения влияния взвесей вода предварительно фильтровалась через стеклянный фильтр № 4, покрытый слоем $BaSO_4$. Спектрофотометрические измерения проводились только в фильтрованных пробах воды и выполнялись в фотометре типа Пульфриха в трубках длиной 25 см; коэффициенты поглощения света K даны в расчете на 1 м и приведены к натуральным логарифмам [4].

Проведенные в видимой части спектра измерения показали, что во всех случаях интенсивность поглощения света возрастала с уменьшением длины волны: в красной части спектра — наименьшие значения K; наибольшие значения K найдены в фиолетовой части спектра ($K_{ф.}^{436}$), несколько меньше поглощение в синей части спектра ($K_{ф.}^{465}$); отношение $K_{ф.}^{436} : K_{ф}^{465} \simeq 1.5$ (рис. 1).

* Непосредственные результаты определений общего содержания органического вещества в этих водах будут освещены в отдельной статье.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Здесь будут рассмотрены только значения $K_{ф.}^{436}$. Проведенное сопоставление значений $K_{ф.}^{436}$ и цветности воды (рис. 2) указывает на существование линейной зависимости этих характеристик. Значения $K_{ф.}^{436}$ в среднем почти в 10 раз меньше значения цветности.

Такое же соотношение было найдено для вод с цветностью 100, 150 и 260°.

Таким образом, визуальное определение цветности достаточно правильно отражает содержание в воде окрашенных гуминовых соединений. Отметим здесь, что цветность профильтрованных указанным выше способом вод составляла в среднем около 80% от цветности этих вод, профильтрованных через плотный бумажный фильтр.

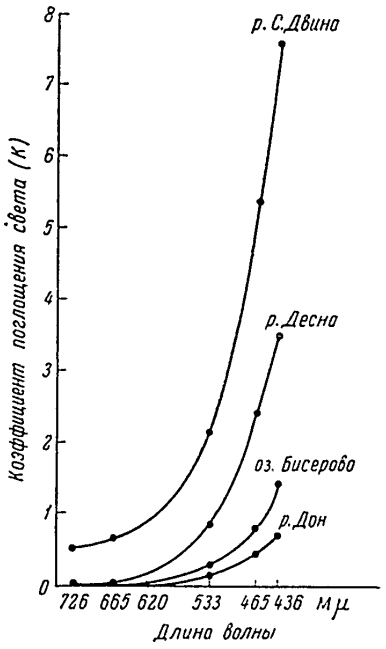

Рис. 1. Коэффициенты поглощения света некоторыми поверхностными водами.

Приведенные на рис. 3 кривые связи между $K_{ф.}^{436}$ и органическим углеродом, между $K_{ф.}^{436}$ и кислородом окисляемости согласно указывают на отсутствие линейной зависимости между этими характеристиками.

Нет линейной зависимости и между результатами определения цветности и данными по углероду и кислороду окисляемости (также в фильтрованных водах) (рис. 4).

Установленное таким образом для исследованных вод нелинейное возрастание оптической плотности — цветности — в связи с увеличивающимся содержанием в них органического вещества несомненно отражает различие состава и свойств органического вещества этих вод. Очевидно, что с увеличением содержания органического вещества возрастает доля участия группы окрашенных соединений. Особенно показательно сопоставление вычисленных величин отношений коэффициентов поглощения света и цветности к углероду или кислороду окисляемости. Оказалось, что для исследованных 44 различных вод отношение $\frac{K_{ф.}^{436}}{\text{С органический}}$ и $\frac{K_{ф.}^{436}}{\text{О окисляемости}}$, изменялось от 0,04 до 0,80; отношение $\frac{\text{цветность}}{\text{С органический}}$ и $\frac{\text{цветность}}{\text{О окисляемости}}$ изменялось от 1,1 до 8,0. Таким образом, в малоцветных водах 1 мг углерода (или 1 мг О окисляемости) соответствует значительно меньшая цветность, чем в высокоцветных водах.

Наименьшие значения величин этих отношений были найдены в мало окрашенных водах, содержащих относительно небольшое количество органического вещества, — это воды тех рек и озер, в которых значителен слабо окрашенный водный гумус планктонного происхождения, а поступление болотно-торфяных вод невелико.

Напомним здесь, что отношение $\frac{K_{ф.}^{436}}{\text{О окисляемости}}$ для морских вод со-

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

ставляло 0,06 для Азовского моря и 0,19 для Балтийского [5]. Наибольшие значения указанных отношений в настоящей работе были найдены в сильно окрашенных водах с большим содержанием органического вещества — это воды рек, в бассейне которых многочисленны и болота и торфяники; отметим, что для гуминовой кислоты торфа установлена

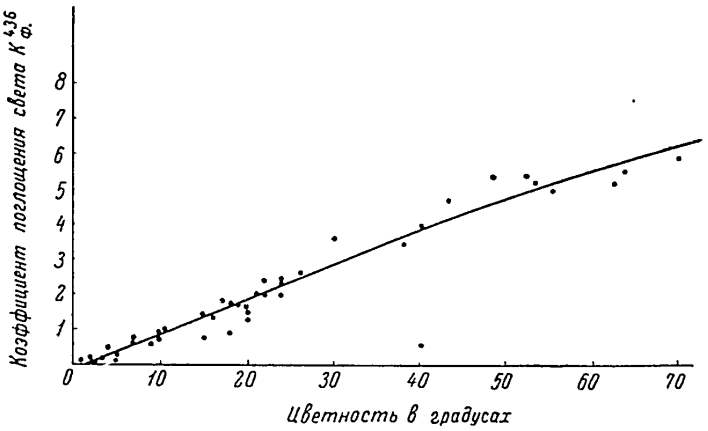

Рис. 2. Связь между цветностью и коэффициентом поглощения света для различных поверхностных вод суши.

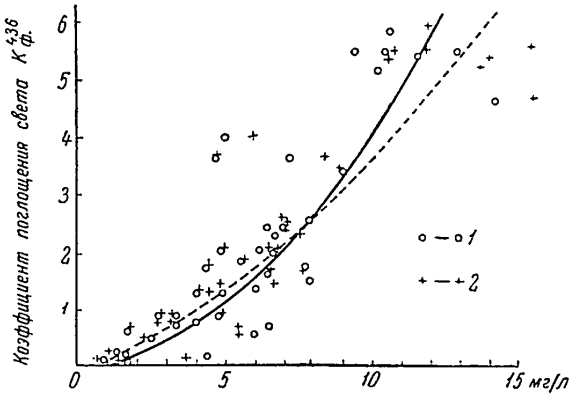

Рис. 3. Связь между коэффициентом поглощения света $K^{436}_{ф.}$, содержанием органического углерода и окисляемостью для различных поверхностных вод суши.
1 — органический углерод; *2* — кислород окисляемости.

высокая оптическая плотность [6]. Средние значения отношений (от 0,20 до 0,45) были характерны для половины исследованных вод, где, очевидно, преобладал водный гумус почвенного происхождения. Аналогичная закономерность была ранее получена одним из нас при вычислении отношений $\frac{\text{цветность}}{\text{С органический}}$ и $\frac{\text{цветность}}{\text{О окисляемости}}$ для вод североамериканских озер [7].

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таким образом, эти исследования показали, что определение цветности воды не может дать правильного представления об общем содержании органического вещества в поверхностных водах.

В то же время оптические исследования природных вод, проводимые параллельно с определением количества органического вещества (и при условии исключения взвешенных частиц и окрашенных минеральных, например железосодержащих, соединений), могут оказать большую помощь при установлении природы и происхождения водного гумуса.

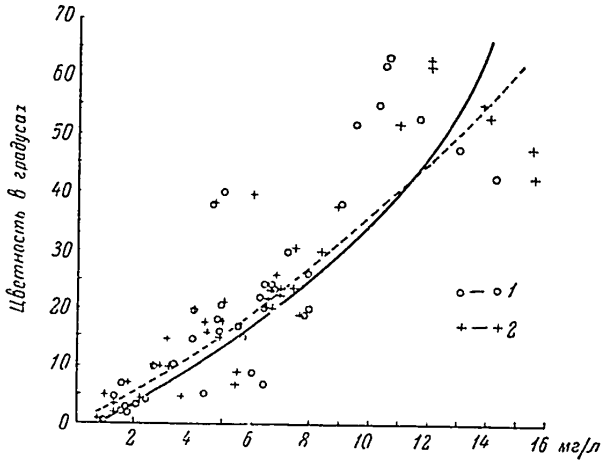

Рис. 4. Связь между цветностью, содержанием органического углерода и окисляемостью для различных поверхностных вод суши.

1 — органический углерод; *2* — кислород окисляемости.

Большое значение в связи с этим имеет изучение оптических свойств соединений почвенного гумуса и других источников водного гумуса.

Произведенные нами вычисления по данным Н. П. Бельчиковой [8] (после приведения их к натуральным логарифмам, к толщине слоя 100 см и к длине волны 436 мμ) показали, что отношение $\frac{K_{ф.}^{436}}{\text{С органический}}$ составляло для щелочных растворов фульвокислот подзолистых почв 1,3 и для гуминовых кислот различных почв от 2 до 6. Здесь же следует напомнить, что относительное содержание фульвокислот и гуминовых кислот в различных почвах различно [9].

Все это несомненно должно сказываться на составе и свойствах водного гумуса терригенного происхождения в зависимости от физико-географических особенностей областей питания различных рек и озер.

Преобладающей же частью водного гумуса терригенного происхождения, как это уже отмечалось нами ранее [1], надо считать фульвокислоты как наиболее растворимые в воде соединения почвенного гумуса. Сопоставление вычисленных нами отношений $\frac{K_{ф.}^{436}}{\text{С органический}}$ для вод и почвенных гуминовых соединений это подтверждает.

Последние работы П. П. Воронкова и О. К. Соколовой по гумусовым веществам поверхностных вод [10], Н. Г. Моора по водорастворимому органическому веществу первичных почв горнолесного пояса [11] и В. В.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Пономаревой и А. И. Эттингер по изучению природы растворимых органических веществ невской воды [12] показали, что именно фульвокислоты составляют преобладающую часть исследованного ими водного гумуса.

В заключение остановимся на рассмотрении хода кривых, приведенных на рис. 3. Кривые очень близки, но все же имеется вполне ясная тенденция расхождения их вблизи концов. Таким образом, эмпирически установленное численное равенство содержания в воде органического углерода и кислорода перманганатной окисляемости в кислой среде полностью применимо для некоторых средних концентраций и состава водного гумуса. При малом его содержании и при малом количестве окрашенных соединений отношение $\frac{\text{O окисляемости}}{\text{C органический}}$ меньше 1; наоборот, при высоком содержании органических веществ и при богатстве окрашенными соединениями указанное соотношение больше 1. Эти данные согласуются с выводами, сделанными нами ранее [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Скопинцев. Органическое вещество в природных водах. Тр. Гос. Океанограф. инст., 1950, № 17 (29).
2. Стандартные методы химического и бактериологического исследования воды. М., 1940.
3. Л. П. Крылова. Микрометод определения углерода органического вещества пресных вод. Гидрохим. матер., 1953, XX.
4. Б. А. Скопинцев и К. И. Иванов. О применении фотометрических измерений для определения в воде взвешенных частиц и окрашенных гуминовых соединений Тр. Гос. Океанограф. инст., 1952, № 22.
5. Б. А. Скопинцев. Оптическая характеристика органического вещества морских вод Изв. АН СССР, сер. геофизич., 1952, № 1.
6. E. Trocmé et G. Barbier. Proprietes colloidales d'acides humiques d'origine diverse. Ann. agronom., 1947, № 3.
7. Б. А. Скопинцев. Методы определения органического вещества в природных водах. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1949, № 3.
8. И. П. Бельчикова. Некоторые закономерности содержания, состава гумуса и свойств гуминовых кислот. Тр. Почв. инст. АН СССР, 1951, 38.
9. И. В. Тюрин. Материалы по изучению гумуса в почвах СССР. Пробл. советск. почвовед., 1940, № 11.
10. П. П. Воронков и О. К. Соколова. Гумусовые вещества поверхностных вод Карельского перешейка. Тр. Гос. Гидролог. инст., 1950, № 25.
11. И. Г. Моор. Некоторые данные о водорастворимом органическом веществе первичных почв. Тр. Инст. географ. АН СССР, 1952, № 49.
12. В. В. Пономарева и А. И. Эттингер. О природе органических веществ, растворенных в невской воде. Докл. АН СССР, 1953, 88, № 1.

Санитарная лаборатория
4-го управления
Министерства здравоохранения СССР

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

Б. А. СКОПИНЦЕВ

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О СОДЕРЖАНИИ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В РЕКАХ В ЗИМНЮЮ МЕЖЕНЬ

Как это было показано нами, наблюдающееся в течение года изменение окисляемости и цветности речных вод связано с изменением уровня этих рек. Однако прямой зависимости между увеличением поверхностного стока в реки и увеличением окисляемости и цветности их вод не имеется [1].

Особенно характерным является наблюдающееся в равнинных реках лесной полосы умеренного пояса отставание роста окисляемости и цветности воды от подъема уровня рек, а также и отставание спада окисляемости и цветности воды от спада уровня рек. Кроме того, для теплого времени года характерно непропорционально большое увеличение окисляемости * и цветности воды по сравнению с подъемом уровня рек. В обоих этих случаях значительное участие в увеличении окисляемости и цветности воды несомненно принимают те растворенные органические вещества, которые извлекаются талыми и дождевыми водами из наземных органических остатков.

В реках с большим содержанием взвешенных веществ окисляемость достигает максимума раньше установления наибольшей высоты стояния воды в реке, совпадая, таким образом, с моментом наступления максимального содержания в воде взвешенных частиц. Очевидно, что в данном случае именно органические вещества взвешенных частиц являются основным фактором, определяющим изменение окисляемости воды. Минимальные значения окисляемости воды в реках приходятся на меженные периоды.

Возникает вопрос, в какой степени указанные годичные изменения окисляемости и цветности воды отражают соответствующие изменения содержания в них органического вещества, для количественной характеристики которого наиболее показательным является органический углерод. Очевидно, для этого необходимо иметь данные о связи между окисляемостью, цветностью и органическим углеродом в речных водах. Однако имеющиеся в настоящее время сведения весьма малочисленны.

Наши исследования, проведенные в летний сезон и главным образом для рек Подмосковья дают основание полагать, что 1) в среднем величина кислорода перманганатной окисляемости в кислой среде почти равна содержанию органического углерода (в мг/л), однако для сильно окрашенных торфяно-болотных вод это отношение значительно больше 1, и 2) что между цветностью и органическим углеродом линейной зависимости нет [2, 3].

Представляет большой научный и практический интерес установление связи между указанными характеристиками для большего числа рек и,

* Окисляемость перманганатная, в кислой среде.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

конечно, для всех сезонов года. Последнее особенно важно, учитывая различное участие известных основных источников водного органического вещества, т. е. водного гумуса в отдельные сезоны года.

Ниже сообщаются данные по содержанию органического углерода в пробах некоторых речных вод, собранных нами в марте 1941 г. Пробы сохранялись в виде сухих остатков в стеклянных бюксах. Определение углерода было проведено Л. П. Крыловой по описанному ею варианту метода мокрого сожжения с хромовой смесью [4]. Полная характеристика этих проб воды была описана ранее [5]. В таблице приведены результаты определения углерода, а также некоторые другие аналитические данные, полученные в марте 1941 г.; для сопоставления в последней графе приведено содержание С в соответствующих реках летом 1940 г.

Место и дата взятия пробы воды		Щелочность, мг-экв.	Жесткость общая, градус	С, мг/л	Окисляемость, мг O_2/л	Цветность, градус	Отношение $\frac{O_2 окисл.}{C орган.}$	С мг/л в августе 1940 г.
Ока, г. Кашира, 16 III	а)	5,02	17,8	3,24	3,53	17	1,09	3,18
	б)	—	—	3,12	3,36	12	1,08	2,15
Волга у г. Калинина, 21 III . .	а)	3,41	9,9	5,70	4,50	27	0,80	5,85
	б)	—	—	4,44	4,10	17	0,92	4,27
Тверца у г. Калинина, 21 III .	а)	4,32	13,2	13,9	19,4	64	1,39	14,6
	б)	—	—	12,0	18,5	43	1,54	15,2
Канал у г. Дмитрова, 22 III . .	а)	3,32	10,1	11,6	12,0	70	1,03	—
	б)	—	—	11,3	12,0	55	1,06	—
Торфяно-болотистые воды, 14 III	а)	2,71	7,9	18,9	27,1	210	1,43	20,1
	б)	—	—	14,5	20,3	132	1,40	13,5

Примечание. а) — вода натуральная, б) — вода, фильтрованная через стеклянный фильтр № 4 со слоем $BaSO_4$.

Сопоставление приведенных в таблице величин щелочности и общей жесткости с соответствующими литературными данными показывает, что для исследованных в марте 1941 г. речных вод характерна высокая степень минерализации. Таким образом, очевидно, что время взятия рассматриваемых здесь зимних проб пришлось на период зимней межени, когда питание рек происходит за счет глубинных грунтовых вод.

Абсолютное содержание органического углерода (как и окисляемости) в зимних водах почти во всех случаях ниже соответствующих данных, полученных для этих рек в предыдущий летний период, а именно в августе 1940 г. Следует здесь отметить, что минимальные значения и окисляемости и цветности воды в реках приходятся на меженные периоды и, в первую очередь, на период зимней межени (1).

Что касается величин отношения $\frac{O\ окисляемости}{C\ органический}$, то эти значения, вычисленные для зимних вод, весьма близки к соответствующим значениям, вычисленным для летних вод этих же рек. Данное обстоятельство представляет большой интерес: оно указывает на близость состава и природы органического вещества речных вод в период зимней и летней межени, когда основным источником питания рек являются грунтовые воды.

Безусловно желательно дальнейшее накопление соответствующего материала для большого числа водных объектов.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Скопинцев. Органическое вещество в природных водах. Тр. Гос. Океанограф. инст., 1950, № 17.
2. Б. А. Скопинцев. Содержание органического вещества в некоторых водах Подмосковья. Докл. АН СССР, 1948, 61, № 2.
3. Б. А. Скопинцев и Л. П. Крылова. Оптические свойства органического вещества — водного гумуса поверхностных вод суши. Гидрохим. матер., настоящий том, стр. 31.
4. Л. П. Крылова. Микрометод определения углерода органического вещества пресных вод. Гидрохим. матер., 1953, XX.
5. Б. А. Скопинцев. Изменение некоторых химических и физических свойств природных вод при их длительном хранении. Гидрохим. матер., 1950, XVII.

Морской гидрофизический институт
Академии Наук СССР

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

А. М. АЛМАЗОВ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СТОК РЕК ДУНАЯ И ДНЕПРА В ЧЕРНОЕ МОРЕ

Сток растворенных веществ, выносимых в Черное море реками, в том числе наиболее крупными — Дунаем и Днепром, до сего времени точно не определен. Для Дуная вследствие отсутствия каких-либо данных о составе его воды в низовье сток не рассчитан вовсе. Ионный сток Днепра из-за отсутствия систематических круглогодичных наблюдений для одного из пунктов нижнего Днепра рассчитан О. А. Алекиным [1] только приближенно и лишь в отношении сброса в море солей; сток же биогенных веществ Днепра в море не известен.

Между тем определение стока растворенных веществ этих рек представляет значительный интерес, в частности для выяснения вопроса о балансе растворенных веществ в Черном море.

Исследования, выполненные отделом гидрохимии Института гидробиологии Академии наук Украинской ССР на Дунае (1948—1950 гг.) и на Днепре (1951—1952 гг.), позволяют восполнить указанный пробел и с достаточной точностью рассчитать количество растворенных веществ, выносимых этими реками в Черное море.

В настоящей статье приводятся некоторые данные этих гидрохимических исследований, положенные нами в основу расчета стока растворенных веществ Дуная и Днепра.

РЕКА ДУНАЙ

Для определения стока растворенных веществ Дуная были использованы данные о химическом составе воды этой реки у г. Рени (1949/50 г.) и у г. Измаила (1948—1950 гг.).

Город Рени, расположенный несколько ниже впадения в Дунай последнего его притока — р. Прут — и до разветвления этой реки на отдельные рукава — Килийский, Сулинский и Георгиевский, является наиболее удобным пунктом для определения стока растворенных веществ из Дуная в Черное море.

В свою очередь сток наиболее мощного Килийского рукава Дуная удобно определить у г. Измаила, расположенного выше разветвления этого рукава на гирла, образующие Килийскую дельту (рис. 1).

В табл. 1 приведены данные о среднемесячных величинах концентрации главнейших ионов воды Дуная у г. Рени за 1949/50 г. (с мая по апрель). В табл. 2 приведены вычисленные на основании этих данных величины месячного, а затем и годового ионного стока Дуная за 1949/50 г. по каждому компоненту ионного состава в отдельности.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 1

Содержание главнейших ионов и взвесей в воде Дуная у г. Рени в 1949/50 г. (мг/л)

Месяцы	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot}+K^{\cdot}$	$HCO_3^{\prime}$	$SO_4^{\prime\prime}$	$Cl^{\prime}$	Сумма ионов	Взвешенные вещества
V	49,7	10,9	3,0	170,0	16,9	12,4	262,9	293
VI	47,5	9,8	5,9	160,9	20,0	13,4	257,5	237
VII	48,9	11,2	4,3	167,4	19,7	13,1	264,6	333
VIII	49,3	10,1	5,1	167,3	20,0	11,9	263,7	198
IX	44,3	8,4	23,4	170,0	26,7	13,8	286,6	162
X	52,9	8,5	19,8	188,5	26,7	16,8	313,2	56
XI	62,6	11,9	17,7	193,5	41,0	22,5	349,2	145
XII	46,1	9,0	11,6	158,9	24,5	13,4	263,5	264
I	46,3	9,0	11,6	159,6	24,6	13,4	264,3	257
II	50,6	9,1	16,4	180,1	30,6	11,3	298,1	223
III	49,3	9,5	14,0	165,6	34,6	13,1	286,1	330
IV	51,5	9,8	16,3	181,8	33,7	11,5	304,6	289

Таблица 2

Ионный и твердый сток Дуная в Черное море у г. Рени в 1949/50 г. (тыс. т)

Месяцы	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot}+K^{\cdot}$	$HCO_3^{\prime}$	$SO_4^{\prime\prime}$	$Cl^{\prime}$	Сумма ионов	Твердый сток
V	647	141	39	2213	220	161	3421	3815
VI	734	152	91	2488	309	207	3981	3664
VII	836	192	74	2863	337	224	4526	5694
VIII	602	123	62	2043	244	145	3219	2418
IX	577	109	305	2213	348	180	3732	2109
X	302	49	113	1074	152	96	1786	319
XI	408	78	115	1260	267	147	2275	944
XII	675	132	170	2328	359	196	3860	3868
I	641	125	161	3206	341	186	3660	3557
II	618	111	200	2199	374	138	3640	2723
III	1084	209	308	3640	761	288	6290	7253
IV	881	168	279	3109	576	197	5210	4942
Итого за год	8005	1589	1917	27636	4288	2165	45600	41306

Как следует из табл. 2, Дунай вынес в Черное море в 1949/50 г. 45,6 млн т солей.

Несмотря на то, что с увеличением жидкого стока минерализация речной воды уменьшается, все же сезонные изменения ионного стока реки в основном соответствуют сезонным изменениям ее жидкого стока. В связи с этим у Дуная, который естественно достаточно хорошо зарегулирован, наблюдается относительно равномерное распределение величин ионного стока в году. Так, в течение года величина ионного стока Дуная распределяется следующим образом: летом 26%, осенью 17%, зимой 24% и весной 33%. Наименьшая величина стока была в октябре 1949 г., наибольшая — в марте 1950 г.

Величина ионного стока Килийского рукава Дуная составляет (по расчетам, выполненным на основании данных о составе дунайской воды

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

у г. Измаила): в 1948 г. 39,8 млн т, в 1949 г. 28,1 млн. т, в 1950 г. 35,0 млн т. В 1949/50 г. через Килийское гирло Дуная было вынесено в море 31,4 млн т солей, что составляет примерно $^2/_3$ суммарного ионного стока всего Дуная.

Можно предположить, что подобное соотношение между ионным стоком всего Дуная и ионным стоком его наиболее крупного, Килийского рукава постоянно и для других лет. Такое предположение основывается на установленном при гидрохимическом изучении Дуная факте неизменности химического состава воды реки на всем ее нижнем участке (как у г. Рени, так и у городов Измаила и Вилкова). Вследствие этого указанное выше соотношение в основном определяется лишь постоянным соотношением жидкого стока Дуная и его Килийского рукава.

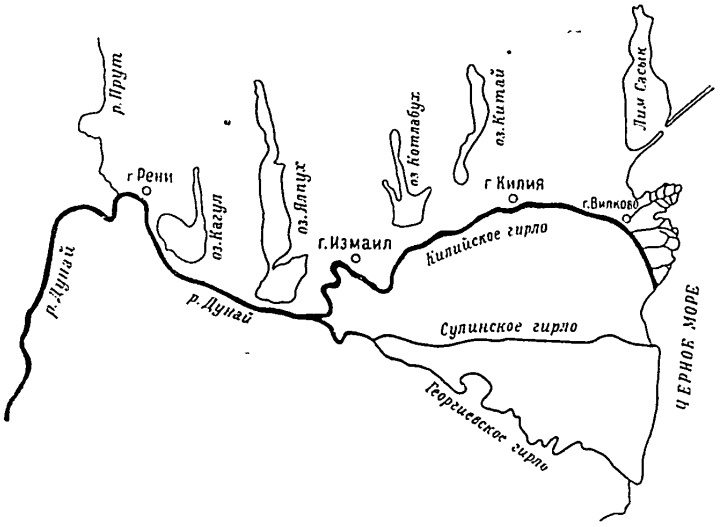

Рис. 1. Низовье реки Дунай.

Исходя из этого, можно вычислить, основываясь на приведенных данных о ионном стоке Килийского рукава за 1948—1950 гг., суммарный сток Дуная за указанные годы. Согласно расчетам, ионный сток Дуная составил в 1948 г. 59,7 млн т, в 1949 г. — 42,2 млн т и в 1950 г. — 52,5 млн т солей.

Следует ожидать, что в средний по водности год ионный сток Дуная будет больше, чем в менее водные 1949 и 1950 гг. и меньше, чем в многоводный 1948 г. В связи с этим нами была сделана попытка вычислить величину ионного стока Дуная в средний по водности год.

С этой целью по установленному нами уравнению связи уровней и минерализации воды Дуная у г. Рени [2] были вычислены величины минерализации дунайской воды в средний по водности год (1939 г.), а затем определено количество солей, выносимых Дунаем за этот год в море (табл. 3).

Как следует из данных табл. 3, предполагаемый ионный сток Дуная в средний по водности год составляет 54 млн т. В многоводный же 1948 г. величина стока, как отмечалось выше, достигает почти 60 млн т. Таким образом, ионный сток Дуная по своей величине приблизительно такой же, как у Волги (45—50 млн т.) [1], которая по количеству сбрасываемых в море солей занимает первое место среди других рек Европы.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 3

Ионный и твердый сток Дуная у г. Рени в средний по водности год (тыс. т)

Месяцы	Ионный сток	Твердый сток
I	4484	2663
II	4412	3199
III	5061	2905
IV	5694	8061
V	5781	6967
VI	4588	7728
VII	4114	6301
VIII	3973	2046
IX	3597	1030
X	4009	1918
XI	4185	5294
XII	4138	5944
Итого за год	54036	54056

Ионный сток Килийского рукава Дуная в средний по водности год можно рассчитать двумя способами: принимая, что через этот рукав выносится $^2/_3$ всего количества солей, сбрасываемых в море Дунаем, и на основании уравнения связи между уровнями и минерализацией дунайской воды у г. Измаила. Расчеты дают совпадающие результаты: соответственно, 36 и 35,5 млн т солей в средний по водности год (1939 г.).

В табл. 1, 2 и 3 наряду с данными о химическом составе воды р. Дуная и ее ионном стоке приведены также данные о содержании взвешенных веществ в дунайской воде и о твердом стоке этой реки.

Как видно из данных этих таблиц, Дунай выносит в море очень большое количество взвесей: 41,3 млн т в 1949/50 г. и 54,0 млн т в средний по водности год (1939 г.), что намного превышает количество взвесей, выносимых другими большими реками Европы, в том числе и Волгой (25,5 млн т) [3].

Наименьшее количество взвесей было вынесено Дунаем в октябре 1949 г., наибольшее — в марте 1950 г. Летом было вынесено 29% всего количества взвешенных веществ, осенью — 8%, зимой — 24% и весной — 39%.

В табл. 4 приведены данные о среднемесячных величинах концентрации биогенных элементов, а в табл. 5 — результаты подсчета стока биогенных элементов р. Дунай (у г. Рени) в 1949/50 г.

Таблица 4

Содержание биогенных элементов в воде Дуная у г. Рени в 1949/50 г. (мг/л)

Месяцы	$^N(NO_2')$	$^N(NO_3')$	$^N(NH_4')$	P	Si
V	0,025	0,50	0,07	0,015	3,50
VI	0,015	0,70	0,19	0,090	2,10
VII	0,035	0,25	0,10	0,085	7,15
VIII	0,020	0,10	0,11	0,125	5,55
IX	0,000	0,60	0,13	0,120	5,00
X	0,000	0,40	0,04	0,120	2,30
XI	0,000	0,40	0,13	0,140	3,30
XII	0,020	0,50	0,22	0,135	6,65
I	0,010	0,50	0,04	0,180	5,25
II	0,010	0,50	0,10	0,055	5,85
III	0,015	0,50	0,13	0,105	5,00
IV	0,040	1,00	0,16	0,135	2,80

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 5

Сток биогенных элементов р. Дунай у г. Рени в 1949/50 г.
(тыс. т)

Месяцы	$^{N}(NO_2')$	$^{N}(NO_3')$	$^{N}(NH_4')$	P	Si
V	0,33	6,51	0,91	0,20	45,57
VI	0,23	10,82	2,94	1,39	32,46
VII	0,60	4,28	1,71	1,45	122,27
VIII	0,24	1,22	1,34	1,53	67,76
IX	0,00	7,81	1,69	1,56	65,10
X	0,00	2,28	0,23	0,68	13,11
XI	0,00	2,60	0,85	0,91	21,48
XII	0,29	7,33	3,22	1,98	97,42
I	0,14	6,92	0,55	2,49	72,66
II	0,12	6,10	1,22	0,67	71,43
III	0,33	10,99	2,87	2,31	109,90
IV	0,68	17,10	2,74	2,31	47,88
Итого за год . .	2,96	83,96	20,27	17,48	767,04

Как следует из данных табл. 5, Дунай вынес в Черное море в 1949/50 г. биогенных элементов: азота 107,2 тыс. т, фосфора 17,5 тыс. т и кремния 767,0 тыс. т, а всего биогенных элементов 891,7 тыс. т.

В году сток биогенных элементов распределяется следующим образом: летом 28%, осенью 13%, зимой 31% и весной 28%.

Вследствие того, что концентрация биогенных веществ в дунайской воде бóльшая, чем в волжской, биогенный сток Дуная превосходит биогенный сток Волги. В табл. 6 сопоставлены соответствующие величины для Волги [4] и Дуная.

Таблица 6

Сток биогенных элементов Дуная и Волги
(тыс. т)

	$^{N}(NO_2')$	$^{N}(NO_3')$	$^{N}(NH_4')$	P	Si	Сток биогенных веществ
Дунай:						
1949/50 г. .	3,0	84,0	20,2	17,5	767,0	891,7
Волга:						
1936 г. . .	—	12,0	25,0	7,7	630	674,7
1937 г. . .	—	10,6	12,0	6,4	600	629,0
1938 г. . .	—	24,5	21,5	3,9	563	602,9
1939 г . .	—	4,5	76,8	6,0	487	574,3

РЕКА ДНЕПР

Сток растворенных веществ Днепра определен по данным химических анализов воды за 1951 и 1952 гг. у г. Каховки, так как вблизи этого пункта (у г. Бериславa) в течение всего года производились систематические измерения расходов воды (рис. 2).

Впадающий в Днепр ниже Каховки—Бериславa последний его приток р. Ингулец, несмотря на весьма значительную минерализацию его воды

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

не оказывает существенного влияния на химический состав днепровской воды. Происходит это потому, что жидкий сток Ингульца очень мал. Соответствующие расчеты показывают, что Ингулец выносит за год в Днепр около 200 тыс. т солей, что составляет менее 2% от ионного стока Днепра в море.

Таблица 7

Концентрация ионов в воде Днепра у Каховки в 1951 г.
(мг/л)

Месяцы	$Ca^{··}$	$Mg^{··}$	$Na^{·} + K^{·}$	$HCO_3^{'}$	$SO_4^{''}$	$Cl^{'}$	Сумма ионов
I	51,0	10,9	11,9	190,0	22,3	11,8	297,9
II	54,0	11,5	13,8	194,4	27,4	13,3	314,4
III	55,6	11,9	15,5	194,0	33,2	15,0	325,2
IV	35,4	9,1	18,9	155,1	24,0	11,0	256,5
V	30,8	7,3	6,6	121,0	12,6	6,1	184,4
VI	36,6	7,4	9,5	146,7	10,9	6,5	216,6
VII	43,1	8,5	3,8	163,3	12,0	6,1	236,8
VIII	48,6	9,7	8,3	181,0	16,0	10,8	274,4
IX	54,7	11,1	9,5	200,7	27,6	16,1	319,7
X	60,1	12,2	16,1	219,3	27,9	21,5	357,1
XI	60,3	12,6	14,0	221,8	25,6	16,1	350,4
XII	59,5	12,5	13,8	219,1	25,3	15,9	346,1

Таблица 8

Ионный сток Днепра в Черное море у Каховки—Берислава в 1951 г.
(тыс. т)

Месяцы	$Ca^{··}$	$Mg^{··}$	$Na^{·} + K^{·}$	$HCO_3^{'}$	$SO_4^{''}$	$Cl^{'}$	Сумма ионов
I	117	25	27	435	51	27	682
II	110	23	28	395	56	27	639
III	164	35	46	572	98	44	959
IV	261	62	128	1053	163	75	1742
V	447	106	96	1757	183	89	2678
VI	243	49	63	974	72	37	1438
VII	136	27	12	516	38	19	748
VIII	115	23	20	427	38	26	649
IX	67	14	12	245	34	20	392
X	75	15	20	274	35	27	446
XI	59	12	14	215	25	16	341
XII	63	13	15	232	27	17	367
Итого за год . .	1857	404	481	7095	820	424	11081

В табл. 7 приведены данные о ионном составе воды Днепра у г. Каховки в 1951 г., а в табл. 8 — вычисленный на основании этих данных ионный сток Днепра в Черное море.

Согласно расчетам, величина ионного стока Днепра в 1951 г. составляла 11,1 млн т. Ионный сток Днепра весной вследствие паводка был равен почти половине годового стока — 49% (летом 25%, осенью 11%,

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

зимой — 15%). Наибольшее количество солей Днепр вынес в мае, наименьшее — в ноябре 1951 г.

Ионный сток Днепра, вычисленный на основании данных о химическом составе воды у г. Каховки в 1952 г., составлял 9,8 млн т солей.

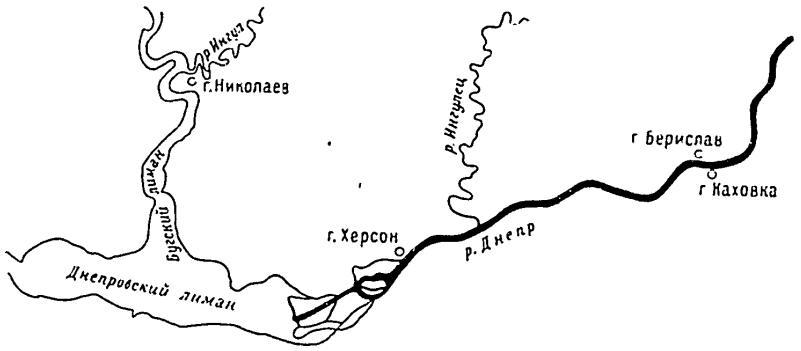

Рис. 2. Низовье реки Днепр.

В связи с тем, что жидкий сток Днепра в 1951 г. и особенно в 1952 г. был значительно меньше, чем для среднего по водности года, следует ожидать, что величина ионного стока Днепра в такой средний по водности год будет соответственно выше.

Как и для Дуная, нами была сделана попытка вычислить величину ионного стока Днепра в средний по водности год, используя для этой цели установленные нами уравнения связи между гидрохимическими и гидрологическими характеристиками реки (минерализацией и расходами) [2].

В табл. 9 приведены результаты вычисления минерализации днепровской воды и ионного стока Днепра в средний по водности год (1919/20 г.).

Таблица 9

Ионный сток Днепра в средний по водности год у Каховки—Берислава

Месяцы	Минерализации, мг/л	Ионный сток, тыс. т
I	261,0	997
II	246,4	1104
III	240,2	1340
IV	217,1	1862
V	196,2	2735
VI	230,5	1498
VII	263,4	977
VIII	275,2	828
IX	275,2	803
X	291,5	673
XI	298,2	602
XII	286,2	721
Итого за год	—	14140

Предполагаемый ионный сток Днепра в средний по водности год составляет 14,1 млн т. Приближенные расчеты величины ионного стока Днепра, ранее выполненные О. А. Алекиным [1], дают близкие к нашим данным значения — 13 млн т солей в год.

В табл. 10 приведены данные о среднемесячных концентрациях биогенных элементов, а в табл. 11 — о стоке биогенных элементов Днепра (у Каховки—Берислава) в 1951 г.

Как видно из данных табл. 10, Днепр вынес в 1951 г. в Черное море азота 22,1 тыс. т, фосфора 2,2 тыс. т, железа 4,6 тыс. т и кремния

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 10

Содержание биогенных элементов в воде Днепра у Каховки—Берислава в 1951 г. (мг/л)

Месяцы	$N_{(NO_2')}$	$N_{(NO_3')}$	$N_{(NH_4')}$	P	$Fe'' + Fe'''$	Si
I	0,011	0,25	0,35	0,030	0,03	5,00
II	0,006	0,60	0,33	0,025	0,13	5,00
III	0,000	1,00	0,30	0,020	0,27	5,00
IV	0,010	0,75	0,08	0,035	0,13	5,00
V	0,000	0,15	0,06	0,040	0,08	2,50
VI	0,005	0,08	0,11	0,070	0,18	1,75
VII	0,006	0,25	0,06	0,105	0,02	2,50
VIII	0,000	0,30	0,16	0,070	0,05	2,50
IX	0,000	0,30	0,21	0,050	0,00	2,50
X	0,007	0,70	0,11	0,065	0,08	4,00
XI	0,010	0,65	0,00	0,040	0,00	2,50
XII	0,010	0,47	0,00	0,035	0,01	4,00

146,7 тыс. т, а всего 175,6 тыс. т. По сезонам года сток биогенных элементов распределяется следующим образом: весной 60%, летом 15%, осенью 8%, зимой 17%.

Таблица 11

Сток биогенных элементов Днепра у Каховки—Берислава в 1951 г. (тыс. т)

Месяцы	$N_{(NO_2')}$	$N_{(NO_3')}$	$N_{(NH_4')}$	P	$Fe'' + Fe'''$	Si
I	0,03	0,57	0,80	0,07	0,07	11,45
II	0,01	1,22	0,67	0,05	0,26	10,45
III	0,00	2,95	0,89	0,06	0,80	14,75
IV	0,07	5,09	0,54	0,24	0,85	33,95
V	0,00	2,18	0,87	0,58	1,16	36,30
VI	0,03	0,53	0,73	0,46	1,20	11,62
VII	0,02	0,79	0,19	0,33	0,06	7,90
VIII	0,00	0,71	0,38	0,16	0,12	5,90
IX	0,00	0,37	0,26	0,06	0,00	3,05
X	0,01	0,88	0,14	0,08	0,10	5,00
XI	0,01	0,63	0,00	0,04	0,00	2,43
XII	0,01	0,50	0,00	0,04	0,01	4,24
Итого за год . .	0,19	16,42	5,47	2,17	4,63	146,74

ВЫВОДЫ

1. На основании полученных данных о химическом составе воды низовьев рек Дуная и Днепра был вычислен сток растворенных веществ (ионный сток и сток биогенных элементов) этих рек в Черное море.

2. Ионный сток Дуная составлял: в 1948 г. 59,7, в 1949 г. 42,2, в 1950 г. 52,5, в 1949/50 г. 45,6 млн т, в средний по водности год — 54 млн т.

Через Килийский рукав Дуная выносится в море $^2/_3$ количества солей, сбрасываемых Дунаем.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

3. Твердый сток Дуная составлял: в 1949/50 г. 41,3, в средний по водности год 54 млн т взвешенных веществ.

4. Биогенный сток Дуная в 1949/50 г. составлял: азота 107,2, фосфора 17,5 и кремния 767,0 тыс. т, а всего биогенных элементов 891,7 тыс. т.

5. Ионный сток Днепра составлял: в 1951 г. 11,1, в 1952 г. 9,8, в средний по водности год 14,1 млн т солей.

6. Биогенный сток Днепра в 1951 г. составлял: азота 22,1, фосфора 2,2, железа 4,6, кремния 146,7 тыс. т, а всего биогенных элементов 175,6 тыс. т.

7. Внутригодовое распределение стока Дуная и Днепра соответствуют распределению жидкого стока этих рек. У Дуная, с его естественно достаточно хорошо зарегулированным жидким стоком, ионный сток распределяется в году относительно равномерно. Наоборот, у Днепра, с его очень высоким весенним паводком, около половины годичного ионного стока приходится на весну.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Алекин. Гидрохимия рек СССР, ч. II. Тр. Гос. Гидролог. инст., 1948, 10 (64).
2. А. М. Алмазов. О связи между гидрохимическим и гидрологическим режимами рек. Докл. Акад. наук УССР, 1952, вып. 3.
3. Г. И. Шамов. Сток взвешенных наносов рек СССР. Тр. Гос. Гидролог. инст., 1949, 20 (74).
4. С. В. Бруевич и П. И. Аничкова. Химия волжского стока в Каспийское море. Тр. по комплекси. изуч. Касп. моря, 1941, вып. XIV.

Институт гидробиологии
Академии наук УССР,
Киев

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

Н. В. ВЕСЕЛОВСКИЙ и М. И. ТАРАСОВ

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНОГО И ГРУНТОВОГО ПИТАНИЯ НА РЕЖИМ ГЛАВНЕЙШИХ ИОНОВ ВОДЫ ПРУДА

Возможность применения прудов для хозяйственных целей зависит главным образом от минерализации и ионного состава их воды. В свою очередь минерализация и ионный состав воды зависят от условий существования пруда, в частности от доли участия в его питании поверхностных и грунтовых вод. Поверхностное питание осуществляется паводковой водой, стекающей по поверхности водосбора, грунтовое питание осуществляется водой, которая, просочившись в почвогрунты и пройдя в них более или менее длительный путь, поступает в пруд или непосредственно, или, выйдя на дневную поверхность в балке, стекает в пруд по ее тальвегу.

Степень влияния того или иного вида питания на гидрохимический режим данного пруда (или данной группы прудов) будет различна в зависимости от физико-географических условий местности (климат, почва, порода, рельеф и т. д.).

На территории засушливых районов Ростовской области, к югу от западной части долины Маныча, в западной климатической зоне недостаточного увлажнения и западной части восточной засушливой зоны преобладают пруды, заполненные водой, принадлежащей по классификации О. А. Алекина [1] к сульфатному классу (индекс воды большею частью S_{II}^{Na}), минерализация воды этих прудов в меженный период составляет от 1 до 20 г/кг, в среднем 5 г/кг. Высокая минерализация воды этих прудов ранее была объяснена нами тем, что в их питании значительную роль играют достаточно минерализованные грунтовые воды сульфатного класса [2]. В настоящем сообщении приводятся данные, подтверждающие наше предположение. Они получены в результате проведенных в 1950—1952 гг. наблюдений за режимом главнейших ионов в воде пруда поселка Гигант Ростовской области, находящегося в указанных выше физико-географических условиях, а также в результате обработки материала, опубликованного в литературе.

Нашей задачей было выяснить: 1) зависимость гидрохимического режима пруда от характера питания; 2) связь состава главнейших ионов воды пруда с химическим составом водорастворимой части почв и грунтов водосборной площади.

КРАТКАЯ ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ПРУДА

Пруд, на котором велись наблюдения, находится в степной местности, в 20 км к западу от г. Сальска, на балке Сенной при поселке Гигант; сооружен в 1939 г.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Балка Сенная, принадлежащая к бассейну р. Средний Егорлык, берет начало на сравнительно высоком плоскоравнинном лёссово-глинистом плато, которое является водоразделом рек, непосредственно впадающих в Азовское море (р. Ея и другие), и рек бассейна Западного Маныча [3].

В основании этой возвышенности лежат песчано-глинистые породы и известняки плиоцена, прикрытые мощной толщей красных глин, а затем желто-бурыми суглинками. Мощность последних пород в данном районе достигает 20—25 м. Желто-бурые суглинки вследствие значительной мощности предохраняют воду от соприкосновения с какими-либо другими породами [4].

Балка Сенная протяженностью 20—25 км имеет направление с запада на восток. Глубокая и хорошо проработанная широкая ее долина сопровождается по крайней мере двумя древними террасами [3]. Днище балки в части ее, находящейся выше пруда, имеет неглубокий тальвег, по сторонам которого образованы несколько наклоненные к руслу современные террасы; ширина их около 5—10 м. Примерно в 4—5 км от верховья балки Сенной в нее впадает балка Подсенок.

Грунтовые воды в обеих балках находятся весьма близко от дневной поверхности. Весной по тальвегам балок течет вода, дренируемая из балочных наносов.

Продолжительность времени стока этой воды зависит от насыщенности влагой грунтов балки в данном году.

Периодически в балках на обнажениях суглинков и на остатках отмершей растительности современной террасы появляются обильные солевые выцветы.

Плотина пруда расположена ниже места впадения балки Подсенок в балку Сенную.

Водораздельное плато покрыто предкавказскими черноземами, среди которых местами встречается осолоделая луговая почва западин. Древние террасы характеризуются южными черноземами и формами переходного характера между южными и предкавказскими черноземами. Наконец, почвы современных террас представлены генетически мало оформленными почвами типа луговых на современных аллювиальных и делювиальных наносах [3].

Речные и грунтовые воды района, в котором находится пруд, принадлежат к сульфатному классу группы натрия [2].

В климатическом отношении местность может быть охарактеризована как переходная между зоной недостаточного увлажнения и зоной засушливой [5]. В теплое время года здесь имеют место знойные ветры восточного и юго-восточного направления, а также длительные периоды без дождей, сопровождаемые высокой температурой и низкой влажностью воздуха. Непосредственно в месте расположения пруда климатические условия значительно смягчены. Например, годовое количество атмосферных осадков составляет 407 мм (вместо 340—360 мм, характерных для засушливой провинции).

В степи преобладает разнотравно-ковыльная растительность [6].

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ПРУДА И ЕГО СВЯЗЬ С ХАРАКТЕРОМ ПИТАНИЯ

В табл. 1, 2 и 3 приведены результаты анализа воды пруда, воды из шурфов и тальвегов балок Сенная и Подсенок, а также воды, собранной во время паводка.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 1

Химический состав воды пруда

№ пробы	Дата	Место отбора проб (пункты)	мг/кг							% экв.						Индекс воды
			Cl'	SO_4''	HCO_3'	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot} + K^{\cdot}$	$\Sigma_н$	Cl'	SO_4''	HCO_3'	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot} + K^{\cdot}$	
							1950 г.									
1	4 III	1	82,3	1012	267,2	66,0	151,0	340,9	1920	4,2	37,9	7,9	9,8	13,5	26,7	S_{II}^{Na}
2	21 III	1	91,3	1134	258,3	75,6	158,2	375,6	2093	4,2	38,8	7,0	10,2	12,9	26,0	S_{II}^{Na}
3	7 IV	1	96,7	1170	250,0	80,3	160,5	382,4	2140	4,4	39,0	6,6	10,5	12,9	26,6	S_{II}^{Na}
4	14 V	1	115,4	1397	256,3	91,3	184,7	455,7	2500	4,4	39,9	5,7	10,3	12,6	27,1	S_{II}^{Na}
5	28 VI	1	19,5	198,2	115,5	69,8	63,6	58,9	465,5	4,1	31,6	14,3	6,2	24,2	19,6	S_{II}^{CaNa}
6	2 VII	1	21,1	232,0	72,6	10,8	57,1	66,2	459,8	4,5	36,5	9,0	6,8	21,4	21,8	S_{II}^{NaCa}
7	28 VII	1	26,1	253,5	122,1	12,0	72,0	79,0	564,7	4,6	32,9	12,5	6,1	22,3	21,6	S_{II}^{CaNa}
8	30 VIII	1	26,3	256,8	204,5	17,5	87,7	83,5	676,3	3,9	28,4	17,7	7,6	23,2	19,2	S_{II}^{CaNa}
9	23 XI	2	38,3	367,8	271,5	25,5	111,3	127,3	942,1	4,1	29,2	16,7	7,9	21,1	21,0	S_{II}^{CaNa}
10	30 XII	2	46,7	478,2	290,5	32,3	121,4	168,5	1138	4,1	31,1	14,8	8,3	18,8	22,9	S_{II}^{NaCa}
							1951 г.									
11	22 I	1	58,5	546,1	310,3	35,7	137,2	191,5	1279	4,5	31,5	14,0	8,1	18,9	23,0	S_{II}^{NaCa}
12	19 II	1	28,7	272,8	164,6	21,1	66,3	95,3	648,8	4,4	30,9	14,7	9,4	18,0	22,6	S_{II}^{NaCa}

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 1 (*продолжение*)

№ пробы	Дата	Место отбора проб (пункты)	мг/кг							% экв.						Индекс воды
			Cl'	SO_4''	HCO_3'	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot} + K^{\cdot}$	$\Sigma_н$	Cl'	SO_4''	HCO_3'	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot} + K^{\cdot}$	
13	6 IV	1	61,4	668,3	267,6	45,3	131,3	224,4	1398	4,3	34,7	11,0	9,3	16,3	24,4	S_{II}^{Na}
14	14 V	1	74,8	797,0	284,7	52,2	146,8	272,6	1628	4,5	35,5	10,0	9,2	15,6	25,2	S_{II}^{Na}
15	10 VI	1	83,0	860,3	252,6	55,9	134,8	300,6	1687	4,8	36,7	8,5	9,4	13,7	26,9	S_{II}^{Na}
16	18 VI	1	98,7	826,3	246,0	53,8	128,5	303,2	1656	5,8	35,9	8,3	9,2	13,3	27,5	S_{II}^{Na}
17	3 VII	1	82,0	814,6	227,0	41,1	126,0	306,5	1597	5,0	36,9	8,1	7,3	13,7	29,0	S_{II}^{Na}
18	19 VIII	1	99,1	897,1	243,1	55,2	130,2	331,8	1756	5,5	36,7	7,8	8,9	12,7	28,4	S_{II}^{Na}
19	6 IX	1	91,0	831,3	235,5	50,5	118,9	313,9	1641	5,4	36,5	8,1	8,7	12,5	28,8	S_{II}^{Na}
20	10 X	2	89,3	904,5	316,7	60,3	150,0	324,2	1845	4,7	35,5	9,8	9,3	14,1	26,6	S_{II}^{Na}
21	8 XI	2	89,3	904,1	296,3	60,3	150,6	315,7	1816	4,8	35,9	9,3	9,5	14,3	26,2	S_{II}^{Na}
22	2 XII	1	92,1	962,2	286,9	64,8	163,7	318,2	1888	4,8	36,7	8,5	9,8	14,9	25,3	S_{II}^{Na}
							1952 г.									
23	8 I	1	94,1	909,4	289,9	61,4	130,1	340,4	1825	5,0	36,0	9,0	9,6	12,3	28,1	S_{II}^{Na}
24	8 II	2	109,2	1077	312,6	76,0	163,7	380,0	2119	5,0	36,7	8,3	10,0	13,2	26,8	S_{II}^{Na}
25	3 III	2	113,7	1136	286,4	76,0	160,4	397,8	2170	5,1	37,5	7,4	9,9	12,7	27,4	S_{II}^{Na}
26	11 III	2	115,4	1192	317,9	81,8	172,3	412,9	2292	4,9	37,7	7,7	10,1	12,9	27,0	S_{II}^{Na}
27	2 V	1	81,7	1263	223,5	65,5	133,3	465,4	2233	3,6	40,7	5,7	8,3	10,3	31,4	S_{II}^{Na}

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 2

Химический состав воды из шурфов, копани и тальвегов балок Сенная и Подсенка

№ пробы	Дата и место отбора проб	мг/л								% экв.					Индекс воды
		Cl'	SO_4''	HCO_3'	$Mg^{..}$	$Ca^{..}$	$Na^{\cdot}+K^{\cdot}$	Σ_a	Cl'	SO_4''	HCO_3'	$Mg^{..}$	$Ca^{..}$	$Na^{\cdot}+K^{\cdot}$	
1	3 XII 1951, Копань, пункт 6 . . .	105,7	1428	349,7	118,0	200,9	430,2	2632	3,9	38,7	7,4	12,6	13,0	24,4	S^{Na}_{II}
2	4 XII 1951, из тальвега, пункт 3 .	144,0	1552	407,7	118,7	180,7	558,4	2961	4,7	37,5	7,8	11,3	10,5	28,2	S^{Na}_{II}
3	11 III 1952, из тальвега, пункт 3 .	179,4	2069	412,2	165,6	230,8	684,5	3742	4,6	39,3	6,1	12,4	10,5	27,1	S^{Na}_{II}
4	11 III 1952, из тальвега, пункт 4 .	241,6	3159	368,5	188,9	256,9	1165,7	5375	4,4	41,8	3,8	9,6	8,1	32,3	S^{Na}_{II}
5	2 V 1952, из тальвега, пункт 3 .	735,3	5488	454,5	387,9	292,7	2206,8	9565	7,3	40,1	2,6	11,2	5,1	33,7	S^{Na}_{II}
6	2 V 1952, из шурфа, пункт 7 . .	115,0	1286	244,5	81,2	85,6	530,6	2342	4,8	39,3	5,9	9,8	6,3	33,9	S^{Na}_{II}
7	2 V 1952, из шурфа, пункт 8 . .	920,0	5026	176,4	296,8	301,9	2161,7	8882	9,7	39,2	1,1	9,1	5,6	35,3	S^{Na}_{II}
8	2 V 1952, из тальвега, пункт 4 .	291,2	4484	359,8	266,2	311,1	1611,4	7324	3,8	43,5	2,7	10,2	7,2	32,6	S^{Na}_{II}
9	2 V 1952, из шурфа, пункт 9 . .	220,2	3803	331,8	182,2	323,6	1416,2	6367	3,3	43,7	3,0	8,1	8,7	33,2	S^{Na}_{II}
10	2 V 1952, из шурфа, пункт 10 .	273,4	2958	337,1	151,6	292,1	1099,0	5111	5,1	41,2	3,7	8,3	9,7	32,0	S^{Na}_{II}

Пробы воды из пруда, из шурфов и тальвегов балок отбирались в разные сроки с марта 1950 г. по май 1952 г. Паводковая вода была собрана в марте 1953 г., так как в 1950—1952 гг. весеннего паводка не было; отметим, что пробы № 1 и № 2 (табл. 3) отобраны в отвершках балок Сенная и Подсенок, а пробы № 3 и № 4 — из тальвегов этих же балок в пунктах, расположенных несколько выше верховий пруда.

Схематический план пруда с обозначением пунктов, где были отобраны пробы воды, дан на рис. 1.

Ход изменения содержания главнейших ионов и минерализация воды пруда показаны на рис. 2.

Для выяснения вопроса о влиянии грунтового и поверхностного стока на гидрохимический режим пруда мы сравниваем, с учетом минерализации [7—10], относительный ионный состав воды пруда с относительным ионным составом грунтовой и паводковой воды.

На рис. 3 по данным табл. 1—3 нанесены точки, характеризующие относительное содержание отдельных ионов и минерализацию для паводковой воды, воды пруда, воды из шурфов и воды, дренированной тальвегами балок.* Кроме того, нане-

* Результаты анализа проб воды № 5 и № 7 (табл. 2) на рисунке не нанесены по техническим причинам.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 3

Химический состав воды, поступившей в пруд во время весеннего паводка 10 III 1953

№ пробы	Место отбора проб (пункты)	мг/кг							% экв.						Индекс воды
		Cl'	SO_4''	HCO_3'	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot} + K^{\cdot}$	Σ_{II}	Cl'	SO_4''	HCO_3'	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot} + K^{\cdot}$	
1	11	0,4	8,8	141,5	2,6	41,3	5,5	200,1	0,2	3,6	46,2	4,2	41,0	4,8	C_I^{Ca}
2	5	2,9	6,1	151,9	4,7	34,3	13,9	213,8	1,5	2,3	46,2	7,1	31,8	11,1	C_I^{Ca}
3	4	9,2	115,6	122,0	12,3	39,7	38,5	337,3	2,8	25,7	21,5	10,8	21,2	18,0	SC_{II}^{CaNa}
4	3	19,6	244,0	156,3	19,8	55,1	87,8	582,6	3,4	31,0	15,6	9,9	16,8	23,3	S_{II}^{Na}

Таблица 4

Химический состав воды, текущей по тальвегу балки Сенной 11 III 1952 (пробы отобраны на различных расстояниях от верховья)

№ пробы	Расстояние от места отбора проб до верховья балки (км)	мг/кг							% экв.						Индекс воды
		Cl'	SO_4''	HCO_3'	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot} + K^{\cdot}$	Σ_{II}	Cl'	SO_4''	HCO_3'	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot} + K^{\cdot}$	
1	1	77,2	1060	286,4	65,7	162,6	354,7	2007	3,8	38,1	8,1	9,3	14,0	26,7	S_{II}^{Na}
2	2	99,4	1273	487,3	110,0	172,9	451,4	2594	3,7	35,6	10,7	12,1	11,6	26,3	S_{II}^{Na}
3	3	170,4	2227	555,4	180,0	271,0	735,0	4139	4,0	38,5	7,5	12,3	11,2	26,5	S_{II}^{Na}

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

сены точки, характеризующие состав воды старого пруда поселка Гигант в период 1928—1935 гг.*

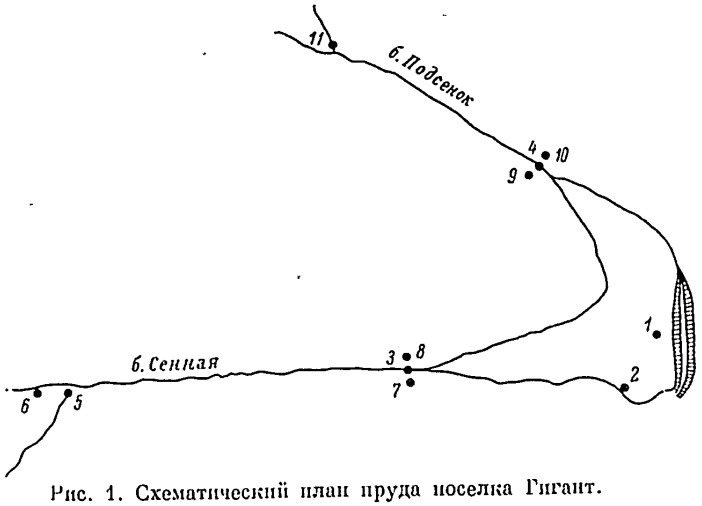

Рис. 1. Схематический план пруда поселка Гигант.
1—11 — пункты, где были отобраны пробы.

Точки, соответствующие составу паводковой воды, собранной 10 марта 1953 г. в двух балочках, расположенных на водосборе балок Сенная и

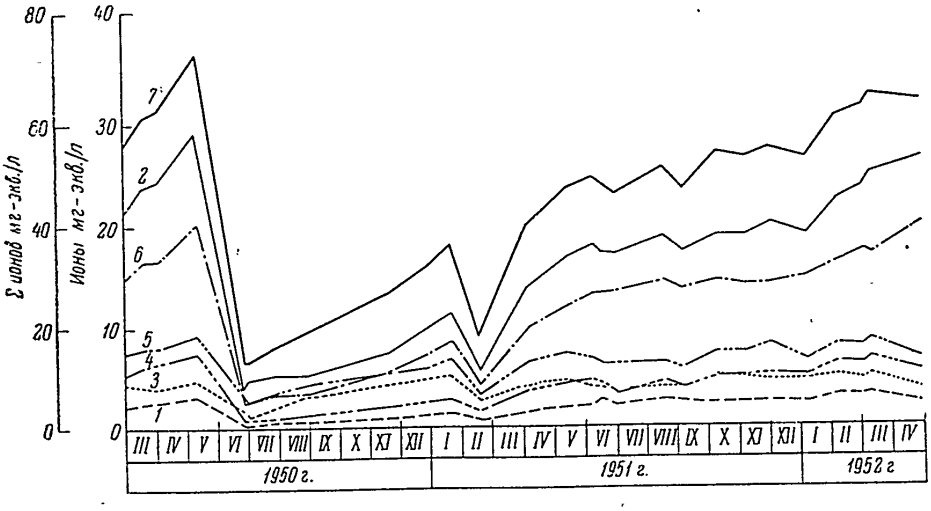

Рис. 2. Сезонные изменения химического состава воды пруда.
1 — Cl'; *2* — SO_4''; *3* — HCO_3'; *4* — $Mg^{\cdot\cdot}$; *5* — $Ca^{\cdot\cdot}$; *6* — $Na^{\cdot}+K^{\cdot}$, *7* — Σ_u.

Подсенок, размещаются в левой части графика. Минерализация этой воды составляет 0,2 г/кг, ее индекс C_I^{Ca}. Правее расположены точки проб воды,

* Пруд, на котором в 1928—1935 гг. вел наблюдения Н. А. Гусев [11], находился всего лишь на 500—600 м ниже плотины пруда, сооруженного в 1939 г. Поэтому мы считаем вполне возможным сравнить наши данные с данными Н. А. Гусева.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

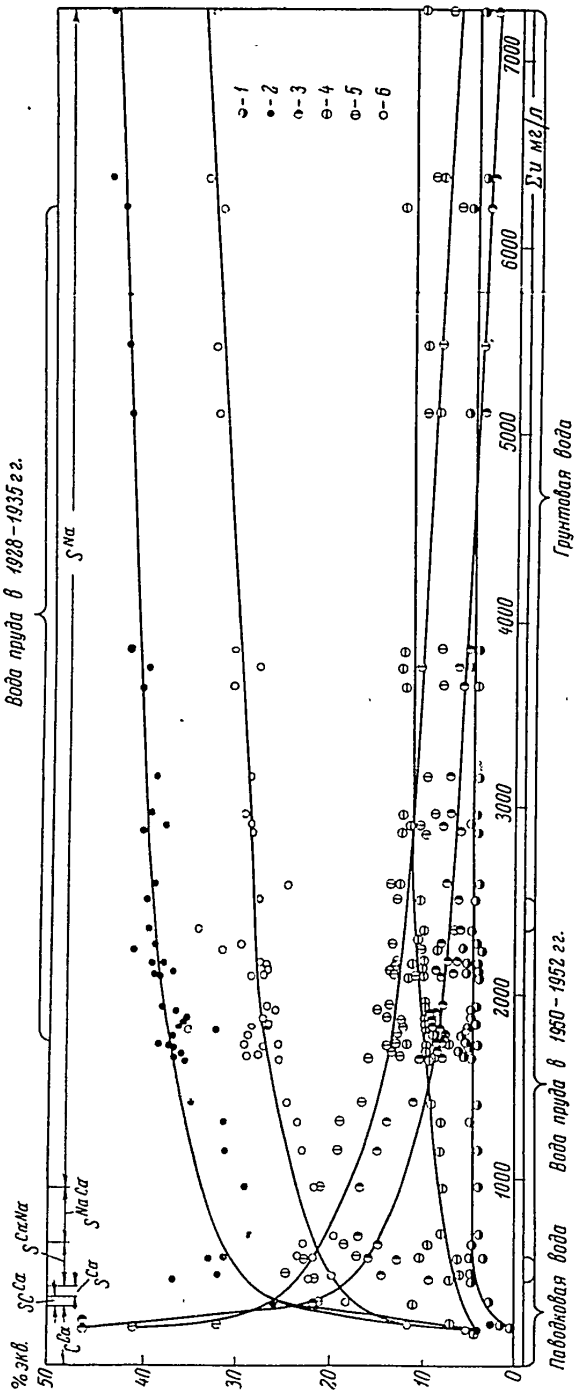

Рис. 3. Характер связи между ионным составом и минерализацией воды пруда, инфильтрационной воды и грунтовой воды.

1 — Cl'; *2* — SO_4''; *3* — HCO_3'; *4* — Mg''; *5* — Ca''; *6* — $Na'+K'$.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

отобранных 10 марта 1953 г. во время прохождения паводка из тальвегов балок Сенная и Подсенок в пунктах, находящихся несколько выше верховий пруда (пробы № 3 и № 4 табл. 3 и пункты *3* и *4* на рис. 1). Эти пробы представляют собой смесь гидрокарбонатно-кальциевой воды поверхностного стока и сульфатно-натриевой воды, дренированной тальвегом. Их минерализация составляет 340—580 мг/л, индексы — SC_{II}^{CaNa} и S_{II}^{Na}; точки состава размещаются несколько правее точек гидрокарбонатной воды. Точки состава грунтовой воды размещаются в правой стороне рисунка. Минерализация воды составляет 2,3—9,5 г/кг, индекс — S_{II}^{Na}.

Точки состава воды обоих прудов занимают промежуточное положение в соответствии с величинами, характеризующими общую минерализацию. Общая минерализация воды пруда, сооруженного в 1939 г., составляет от 0.5 до 2,5 г/кг, индекс с ростом минерализации меняется в следующем порядке: S_{II}^{CaNa}, S_{II}^{NaCa} и S_{II}^{Na}. Общая минерализация воды пруда, на котором вел наблюдения Н. А. Гусев, составляет от 1,7 до 6,2 г/кг, индекс воды S_{II}^{Na}.

Сравнительно небольшой разброс точек позволяет построить по ним общие кривые связи относительного ионного состава и минерализации для всех рассматриваемых групп воды. Судя по характеру кривых, с изменением вида питания пруда ионный состав воды и минерализация будут меняться применительно к ходу этих кривых (рис. 3), приближаясь к составу воды поверхностного стока или к составу грунтовой воды.

Общность кривых, характеризующих относительный состав воды пруда, где вел работу Н. А. Гусев, и воды пруда, сооруженного в 1939 г., указывает на стабильность относительного состава воды этих прудов во времени.

Отметим, что повышенная минерализация воды пруда, на котором вел наблюдения Н. А. Гусев, объясняется тем, что емкость и глубина этого пруда были значительно меньше емкости и глубины пруда, сооруженного в 1939 г. Возможно также, что повышенная минерализация воды первого пруда связана с большей удаленностью его от вершины балки [2, 12]

Последнее предположение подтверждается результатами анализа проб воды, отобранных 11 III 1952 в тальвеге балки Сенной на различных расстояниях от ее верховья (табл. 4). Из данных этой таблицы видно, что содержание растворенных веществ в воде, текущей по тальвегу балки, увеличивается по мере удаления от вершины балки.

Основываясь на приведенном выше материале, даем в общих чертах следующее объяснение изменению состава и минерализации воды пруда (табл. 1, рис. 2 и 3).

С 4 III по 14 V 1950 минерализация воды пруда возросла с 1920 до 2500 мг/кг; прирост минерализации за сутки, составлял в среднем 8.2 мг/кг. Ионный состав воды все время соответствовал индексу S_{II}^{Na}.

Несмотря на исключительно мощный снеговой покров в январе и феврале 1950 г., весеннего паводка не было, так как снег выпал на непромерзшую почву и вода, образовавшаяся при снеготаянии, бóльшей частью просочилась в землю. 28 VI в результате ливневого паводка минерализация воды пруда уменьшилась до 460 мг/кг. Индекс воды при этом изменился на S_{II}^{CaNa}.

С начала июля 1950 г. по 22 I 1951 минерализация воды пруда постепенно увеличилась с 460 до 1279 мг/кг; в среднем за сутки минерализация возрастала на 4 мг/кг. 19 II 1951 пруд пополнился водой дождевого паводка при этом минерализация воды пруда снизилась до 649 мг/кг. В дальней-

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

шем происходило постепенное заполнение пруда водой, закончившееся в конце марта. 6 IV минерализация воды пруда равнялась 1398 мг/кг, а 14 V — 1628 мг/кг. Составу воды соответствовал индекс S_{II}^{Na}. Предполагая, что в условиях отбора пробы 19 II 1951 могло иметь место вертикальное рассоление воды пруда по минерализации, мы даем для весны 1951 г. ее суточный прирост лишь с 6 IV по 14 V, составляющий 6,1 мг/кг.

В течение лета и осени 1951 г. наблюдался постепенный рост минерализации воды пруда, чередовавшийся с небольшими разбавлениями за счет дождей. 2 XII минерализация воды пруда составляла 1888 мг/кг вместо 1628 мг/кг, имевшихся 14 V. В сутки минерализация возрастала в среднем на 1,3 мг/кг.

В 1952 г. зимние дожди вначале несколько снизили минерализацию до 1825 мг/кг, а затем она возросла к 11 III до 2292 мг/кг. С 8 I по 11 III суточное приращение минерализации составило 7,5 мг/кг.

По данным, характеризующим прирост минерализации за сутки, наиболее интенсивное увеличение минерализации воды пруда поселка Гигант наблюдалось в весенние периоды 1950—1952 г.: 8,2, 6,1 и 7,5 мг/кг в сутки. Увеличение минерализации воды пруда обусловливается в основном испарением и грунтовым питанием. Однако весной влияние испарения незначительно. Действительно, увеличение минерализации воды пруда с 4 III по 14 V 1950 составило 580 мг/кг, с 6 IV по 14 V 1951 — 230 мг/кг и с 8 I по 11 III 1952—467 мг/кг. При этом за счет испарения* минерализация увеличилась, соответственно, на 90, 112 и 5 мг/кг, что составляет всего лишь 15,5, 48,8 и 1,1%. Таким образом, сильное возрастание минерализации, наблюдавшееся в весенние периоды 1950—1952 гг., было обусловлено поступлением в пруд достаточного количества высокоминерализованных грунтовых вод.

В летне-осенние периоды 1950—1951 гг. суточный прирост минерализации составлял 4,0 и 1,3 мг/кг. Очевидно, приток грунтовых вод в пруд поселка Гигант в эти периоды сильно уменьшился, а испарение, наиболее значительное в летние месяцы, в меньшей степени, чем грунтовая вода, обусловливало интенсивность повышения минерализации воды пруда.**

СВЯЗЬ ИОННОГО СОСТАВА ВОДЫ, ПИТАЮЩЕЙ ПРУД, С СОСТАВОМ ВОДНОРАСТВОРИМОЙ ЧАСТИ ПОЧВ И ГРУНТОВ ВОДОСБОРА

Связь между ионным составом воды, питающей пруд поселка Гигант, и составом водорастворимой части почв и грунтов, с которыми соприкасается вода при ее следовании к пруду, наглядно видна при сопоставлении результатов анализа грунтовой и паводковой воды с результатами анализа водных вытяжек из почв и грунтов водосбора.

В табл. 5 приведены результаты анализа водных вытяжек из почв и грунтов, взятых в разрезах, заложенных на различных элементах рельефа по пути следования воды к пруду.***

* Толщина слоя воды, испарившейся с открытой водной поверхности пруда, приближенно подсчитана по данным Б. Д. Зайкова (норма испарения и распределение испарения по месяцам для района, в котором находится пруд) [13]; количество испарившейся воды найдено по кривой зависимости объема воды в пруде от его глубины.

** К сожалению, мы не имели возможности количественно учесть другие факторы, оказавшие влияние на изменение величины минерализации воды пруда — объем грунтовой воды, поступающей в пруд, инфильтрацию и пр.

*** Результаты анализа водных вытяжек взяты из работы И. А. Шульги [3]. Для приготовления водной вытяжки бралась дистиллированная вода, освобожденная от угольной кислоты кипячением в течение 20—30 мин. Обработанная водой почва фильтровалась на другой день.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

На рис. 4 схематически дано расположение почвенных разрезов.

Из приведенных данных видно, что верхние горизонты почв водораздельного плато и второй террасы (разрезы *1*, *2* и *3*) содержат до 100 мг водорастворимых веществ (считая на 100 г сухой почвы), ионный состав которых принадлежит к гидрокарбонатному классу группы кальция.

Водорастворимая часть нижних горизонтов этих разрезов и обоих горизонтов разреза, заложенного на современной террасе балки (разрез *4*), принадлежит к сульфатному классу группы натрия, а сумма ионов достигает 800 мг (считая на 100 г сухой почвы).

Талые и дождевые воды, двигаясь по водосбору к пруду, растворяют соли почв и грунтов. В зависимости от характера движения вода приобретает различный ионный состав и минерализацию.

При дружном наводке паводковые воды быстро следуют преимущественно по поверхности водосбора, поэтому ионный состав должен форми-

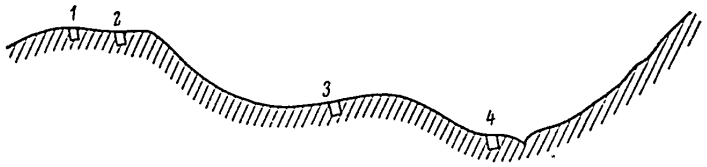

Рис. 4. Схема расположения почвенных разрезов на водосборе балки Сенной.

1 — разрез на водораздельном плато; *2* — разрез в западине на водораздельном плато; *3* — разрез на второй террасе; *4* — разрез на современной террасе в балке.

роваться за счет водорастворимой части верхних горизонтов почвы. Действительно, паводковые воды имеют малую минерализацию и индекс C^{Ca} (см. пробы № 1 и № 2 в табл. 3), т. е. их состав аналогичен составу водных вытяжек из верхних горизонтов почвы. Такая вода поступала в пруд 28 VI 1950 и 19 II 1951 (табл. 1, 3, 5 и рис. 2).

Отметим, что результаты этих наводков были различны: вода ливневого паводка 28 VI 1950 значительно разбавила воду, увеличив при этом относительное содержание в ней гидрокарбонатных ионов и ионов кальция; вода же дождевого паводка 19 II 1951 разбавила воду пруда без изменения ее относительного состава. Надо полагать, что паводковая вода, поступившая в пруд 28 VI 1950, содержала достаточное количество гидрокарбонатных ионов и ионов кальция за счет растворения карбонатов из верхних горизонтов почв водосбора, а паводковая вода 19 II 1951— значительно меньшее количество этих ионов, так как двигалась к пруду по мерзлой земле.

При медленном снеготаянии и затяжных дождях значительная часть воды просачивается в почвогрунты водосбора. Медленное движение в их толще создает благоприятные условия для растворения солей, которыми особенно богаты более глубокие горизонты почв и грунтов и наносы в балке. Действительно, вода шурфов и вода, дренированная тальвегами балок, имеют высокую минерализацию и принадлежат к сульфатному классу. Таким образом, ионный состав этих вод сходен с ионным составом водных вытяжек из нижних горизонтов почвенных разрезов водораздельного плато и второй террасы, и с ионным составом водных вытяжек из почвогрунтов современной террасы балки Сенная.

Такая вода в основном поступала в пруд весной 1950, 1951 и 1952 гг. (табл. 1, 2, 5 и рис. 2).

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Оба вида питания пруда могут комбинироваться самым различным образом. Например, в марте 1953 г. в пруд одновременно поступала вода, стекавшая по поверхности водосбора, и вода грунтовая, а в марте и апреле 1951 г. поступление в пруд воды поверхностного стока сменилось поступлением грунтовой воды, что ясно видно из хода изменения минерализации воды пруда (рис. 2).

Таким образом, ионный состав и минерализация воды пруда в данный момент, а также и изменение их во времени, во многом зависят от доли участия в питании пруда воды поверхностного стока и воды грунтовой. В свою очередь ионный состав и минерализация воды, питающей пруд, находятся в тесной связи с составом водорастворимой части почвогрунтов, с которыми она соприкасается на пути движения к пруду.*

На рис. 5 дан график связи ионного состава и минерализации для водных вытяжек почв и грунтов. Здесь же для сравнения приведены кривые левой части

Таблица 5

Химический состав водных вытяжек из почв и грунтов водосбора

№ разреза	Почвенная разность и место разреза	Глубина отбора проб, см	в 100 г сухой почвы содержится мг							% экв.						Индекс
			Cl'	SO_4''	HCO_3'	$Mg^{..}$	$Ca^{..}$	$Na^{.}+K^{.}$	$\Sigma_н$	Cl'	SO_4''	HCO_3'	$Mg^{..}$	$Ca^{..}$	$Na^{.}+K^{.}$	
1	Предкавказский чернозем, водораздельное плато	2—8	2,6	2,5	52,8	2,1	16,1	0,3	76,4	3,7	2,6	43,7	8,7	40,5	0,8	C^{Ca}_{III}
		165—170	5,3	12,2	69,8	2,4	3,2	27,4	120,3	4,8	8,2	37,1	6,4	5,1	38,5	C^{Na}_{I}
2	Осолоделонная луговая почва западины	1—7	3,1	3,9	24,8	2,9	6,1	0,8	41,6	7,6	7,0	35,4	20,7	26,4	2,9	C^{Ca}_{III}
		70—77	5,3	4,4	111,0	3,4	3,1	37,5	164,7	3,6	2,2	44,2	6,8	3,8	39,4	C^{Na}_{I}
		143—150	31,1	383,0	49,1	13,2	6,4	189,8	672,6	4,5	41,3	4,2	5,6	1,7	42,7	S^{Na}_{II}
3	Южный черновзем, вторая терраса	0—7	4,4	1,7	72,9	2,9	20,5	2,2	104,6	4,6	1,3	44,1	8,8	37,7	3,5	C^{Ca}_{III}
		83—91	4,4	8,7	53,6	2,6	6,3	13,7	89,3	5,5	8,0	36,5	9,5	14,0	26,5	C^{Na}_{I}
		200—207	8,7	550,5	20,7	43,3	105,1	74,5	802,8	1,0	47,6	1,1	14,8	21,8	13,4	S^{Ca}_{II}
4	Почва лугового типа на современных делювиальных и аллювиальных наносах балки	0—10	32,4	307,0	67,8	21,1	36,3	111,5	576,4	5,1	38,0	6,6	10,5	10,7	28,8	S^{Na}_{II}
		75—82	8,8	73,2	67,4	6,2	9,3	43,8	208,7	4,3	26,5	19,2	8,9	8,1	33,0	S^{Na}_{I}

* После того как данное сообщение было подготовлено к печати, опубликована работа П. П. Воронкова [14], с выводами которой относительно условий питания прудов хорошо согласуются результаты нашей работы.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

рис. 3, характеризующие паводковую воду и воду пруда (масштаб минерализации одинаковый). Легко заметить сходство в характере кривых и в их взаимном расположении. Это обстоятельство подтверждает генетическую связь ионного состава воды пруда с ионным составом водорастворимой части почв и грунтов водосборной площади.

В заключение отметим, что наблюдавшееся в весеннее время засоление пруда поселка Гигант высокоминерализованными верховодками и грунтовыми водами, повидимому, сходно с давно известным фактом появления соли в озерах долины Маныча в дождливые годы [15].

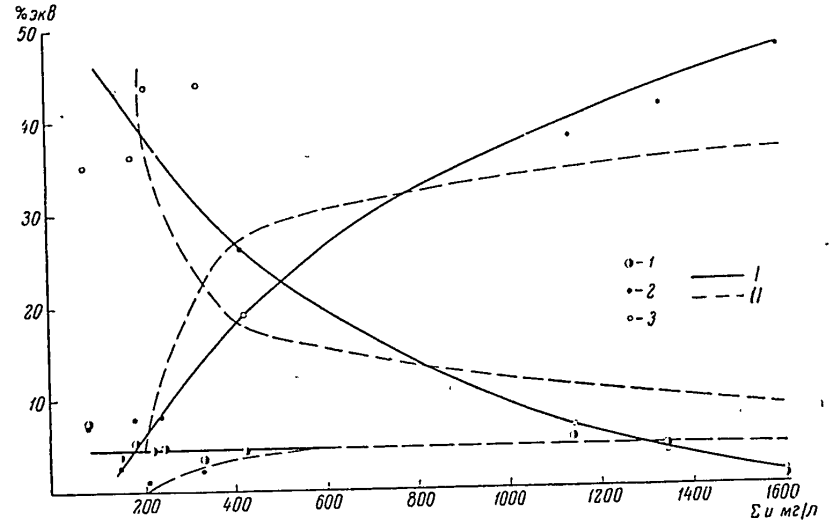

Рис. 5. Характер связи относительного ионного состава и минерализации водных вытяжек почв и грунтов.

1 — Cl'; *2* — SO_4''; *3* — HCO_3'. *I* — водные вытяжки; *II* — вода пруда.

ВЫВОДЫ

1. Наблюдениями 1950—1952 гг. за режимом главнейших ионов пруда поселка Гигант (Сальский район Ростовской области) установлено, что при медленном снеготаянии весной в пруд поступали высокоминерализованные (до 10 г/кг) грунтовые воды сульфатного класса, состав которых формировался за счет растворения атмосферными водами солей из почвогрунтов.

Эти воды в основном определяли засоление пруда, минерализация воды которого уже в начале периода открытого водоема составляла 1—2 г/кг.

Мало минерализованная вода гидрокарбонатного класса поступала в пруд поселка Гигант лишь во время снеговых и ливневых паводков.

2. Ход кривых на графике связи относительного состава и минерализации подтверждает генетическую связь воды пруда с грунтовыми и паводковыми водами и связь последних с водорастворимой частью почвогрунтов водосбора.

3. Пруд поселка Гигант является характерным для подобных водоемов, находящихся в степной равнине, расположенной к югу от западной

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

части Манычской долины, поэтому выводы, сделанные по отношению к формированию состава главнейших ионов воды этого пруда, могут быть распространены на большинство прудов данного района.

4. При проектировании прудов необходимо учитывать возможное их засоление грунтовыми водами.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Алекин. К вопросу о химической классификации природных вод. Тр. НИУ ГМС, 1946, сер. IV, вып. 32, стр. 25—39.
2. Н. В. Веселовский, М. П. Головков и М. Н. Тарасов. Гидрохимическая характеристика прудов засушливых районов Ростовской области. Гидрохим. матер., 1953, XXII, стр. 23—44.
3. И. А. Шульга. Краткая характеристика почв водосборных площадей прудов на балках Хата-Сала, Солонка, Ханцуля, Сенная и Логвинова (бассейн Западного Маныча). Гидрохим. матер., 1938, X, стр. 29—91.
4. Г. П. Алферьев. Некоторые соображения по поводу гидрогеологических условий семи прудов 6. Сальского округа. Гидрохим. матер., 1938, X, стр. 93—100.
5. Климат Ростовской области и Краснодарского Края. Под ред. В. Н. Тервинского. Ростиздат, 1938, стр. 91—100.
6. И. В. Новопокровский и А. В. Лерхе. Растительный и животный мир Ростовской области. Ростиздат, 1945.
7. В. А. Ковда. Происхождение и режим засоленных почв. Изд. АН СССР, М., 1946, I, стр. 179—182.
8. П. М. Бочков. Водная среда и изменение ее качества при регулировании стока как фактор водохозяйственного расчета. Тр. Первого совещания по регулированию стока, Изд. АН СССР, М., 1946, стр. 215—226.
9. О. А. Алекин. Гидрохимия. Гидрометеоиздат, Л., 1952.
10. М. Н. Тарасов. О связи относительного ионного состава воды некоторых прудов с минерализацией. Гидрохим. матер., 1953, XXII, стр. 79—86.
11. И. А. Гусев. Соленость воды некоторых прудов. Гидрохим. матер., 1938, X, стр. 101—181.
12. К. И. Лисицын. О законах распределения пресных и солепых вод в сухой степи. Новочеркасск, 1927.
13. К. П. Воскресенский. Сток рек и временных водотоков на территории лесостепной и степной зон Европейской части СССР. Тр. Гидролог. инст., 1951, вып. 29 (83), стр. 255—263.
14. П. П. Воронков. Основные черты формирования режима ионного состава поверхностных вод степной и лесостепной зон в весенний период. Тр. Гос. Гидролог. инст., 1953, вып. 37 (91), стр. 4—33.
15. А. Беляевский. Манычские соляные озера в Земле Войска Донского в 1866 г. Горн. журн., СПб., 1867, ч. II, № 8, стр. 98—108.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР,
г. Новочеркасск

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

В. Г. ТКАЧУК

О ТИПАХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В РАЙОНЕ КАРПАТ

В комплексе гидрогеологических исследований отдельных территорий изучение химического состава подземных вод играет значительную роль. Химический облик подземных вод дает основания для суждения об их генезисе, условиях циркуляции и современного пополнения. Особо важное значение приобретают данные гидрохимических исследований при изучении глубинных вод и в частности вод нефтеносных областей.

В настоящей статье приводятся данные о типах глубоких горизонтов подземных вод, выделяемых в зависимости от их химического состава, и некоторые выводы об их генезисе и гидрогеологических условиях для территории северо-восточной части Карпатских горных сооружений и прилегающей к ним с северо-востока полосы Предкарпатского краевого прогиба.

Материалами для составления статьи послужили в основном результаты исследований Института геологических наук АН УССР, проводившихся на протяжении ряда лет в пределах описываемой территории.

Восточные Карпаты в пределах территории Советского Союза представляют собой типичное горное сооружение, вытянутое с северо-запада на юго-восток, с высотами отдельных хребтов до 1000—2000 м над уровнем моря.

Для геологического строения Восточных Карпат характерно развитие весьма мощной толщи терригенных отложений, представленных флишевыми фациями мела и палеогена. Породы более древнего возраста (триас, юра, допалеозойские кристаллические сланцы) известны только на весьма ограниченной площади в юго-восточной части Советских Карпат.

Нижнемеловые отложения представлены черными сланцами спасской серии и мергелями и известняками головинской серии [1]. К верхнему мелу относятся песчаники с прослоями аргиллитов стрыйской серии и массивно-слоистые песчаники ямненской серии, относимые некоторыми авторами уже к отложениям палеоцена. Третичные отложения представлены эоценом, характерной свитой менилитовых сланцев нижнего и среднего олигоцена, а также поляницкими и кросненскими слоями верхнего олигоцена. В толще третичных отложений преобладают аргиллиты с прослоями песчаников различной мощности.

Тектоника Карпатской горноскладчатой области весьма сложна. Меловые и палеогеновые отложения собраны в отдельные складки, осложненные надвигами и сбросовыми нарушениями. В южной части области на поверхность выступают и более древние породы, захваченные горообразовательными процессами.

В зависимости от структурных особенностей в пределах Карпатской горноскладчатой области выделяется несколько зон [2, 3]: а) Скибовая

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

зона (Береговые Карпаты); б) зона Кросно (центральная синклинальная зона); в) зона Магура (внутренняя антиклинальная зона); г) Мармарошская зона.

Береговые Карпаты надвинуты на так называемые глубинные складки, представляющие собой крупные антиклинальные, опрокинутые на северо-восток, часто лежачие складки, территориально выходящие за границы северо-восточного склона Карпат. В строении этих складок принимают участие флишевые отложения от ямненской серии до поляницких слоев включительно; кроме того, в верхней своей части (под надвигом карпатских складок) эти структуры перекрыты соленосными отложениями воротыщенской серии нижнего миоцена. Это дало основание советским геологам рассматривать глубинные складки как осложненное тектоническими процессами юго-западное крыло Предкарпатского краевого прогиба — смежного тектонического района, протягивающегося с северо-востока вдоль хребтов Карпатских гор.

Скибовая зона сложена преимущественно меловыми и палеогеновыми флишевыми отложениями. Она состоит из серии сорванных складок, опрокинутых в северо-восточном направлении; среди них прослеживаются в направлении с северо-запада на юго-восток несколько крупных складок, надвинутых друг на друга (польское название «скибы»). Наиболее выдержанными по площади являются скибы Береговая, Оровская, Скольская (Береговая надвинута непосредственно на глубинные складки).

Складки Скольской скибы, погружаясь в юго-западном направлении, постепенно переходят в зону Кросно. Характерной чертой тектоники этой зоны является широкое развитие в ее пределах узких, с крутыми крыльями антиклинальных складок, разделенных широкими, пологими синклиналями; крупные надвиги здесь отсутствуют. В геологическом строении зоны Кросно, как показывает и ее название, преобладающее значение принадлежит кросненским отложениям (палеоген).

В настоящей статье мы остановимся на характеристике химизма глубинных вод только некоторой части Карпатских горноскладчатых сооружений, охватывающей так называемые Внешние Карпаты (зоны Скибовую и Кросно), и зоны глубинных складок Предкарпатского краевого прогиба.

Подземные воды описываемой территории приурочены к пластам и прослойкам трещиноватых песчаников, залегающих среди преобладающих по мощности глинистых сланцев, или аргиллитов. Характерная особенность флишевых отложений — ритмичное чередование прослоев небольшой мощности пород различного литологического состава (водопроницаемых песчаников с водоупорными сланцами или аргиллитами), а также разнообразие тектонических форм Карпатской нефтеносной области определяют значительную сложность ее гидрогеологических условий. Глубинные воды описываемой области выявлены преимущественно в связи с исследованием нефтеносных структур. В зависимости от характера последних глубина залегания различных водоносных горизонтов и условия их современной циркуляции, химический состав подземных вод на различных участках описываемой территории изменяются в широких пределах.

В зависимости от особенностей химического состава здесь можно различать воды двух типов:*1) хлоридно-натриево-кальциевые и 2) натриевые, среди которых по составу анионов в свою очередь выделяются воды:

* При определении типов вод по химическому составу нами применяется классификация их по преобладающему содержанию того или иного иона. По предложению

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

а) гидрокарбонатно-натриевые; б) гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые; в) хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые; г) хлоридно-натриевые.

Как известно, на нефтяных месторождениях горноскладчатых областей обычно встречаются воды этих двух типов, например на Апшеронском полуострове, в Дагестане, в Грозненском районе.

Структуры глубинных складок в преобладающем большинстве являются в гидрогеологическом отношении типичными закрытыми структурами [5] с залеганием водоносных горизонтов на больших, измеряемых сотнями и тысячами метров, глубинах от поверхности и с крайне затрудненными условиями циркуляции воды. В этих структурах встречается несколько горизонтов подземных вод, приуроченных к песчаникам ямненской серии, эоценовых отложений, менилитовой серии и поляницких слоев олигоцена.

Результаты анализа химического состава воды всех этих горизонтов характеризуют их как высокоминерализованные рассолы хлоридно-натриево-кальциевого типа с минерализацией, достигающей 200—250 г/кг. Как известно, такой химический состав типичен для глубоких зон закрытых структур, где совершенно отсутствуют условия для их промывания. Для всех водоносных горизонтов глубинных складок значения хлор-бромных коэффициентов близки к 300. По данным исследований А. П. Виноградова [6] и А. С. Селиванова [7], такое соотношение хлора и брома, характерное для морских вод, сохраняется и в тех случаях, когда эти воды претерпели значительную метаморфизацию.

На структурах глубинных складок имеются, кроме того, водоносные горизонты в соленосных отложениях. Эти воды также характеризуются достаточно высокой минерализацией и по типу относятся к хлоридно-натриево-кальциевым или хлоридно-натриевым водам. Однако существенным отличием их от остальных водоносных горизонтов глубинных складов являются их хлор-бромные коэффициенты, достигающие значений 1000 и более. По данным А. П. Виноградова и А. С. Селиванова, такие хлор-бромные коэффициенты свойственны водам, формирующим свой химический состав за счет выщелачивания отложений, обогащенных легко растворимыми солями.

Только в более глубоких горизонтах соленосных отложений воротищенской серии подземные воды характеризуются значениями хлор-бромных коэффициентов, близкими к 300, что подтверждает связь и этих вод с древними морскими водами.

Иным химическим составом отличаются подземные воды на структурах зон Скибовой и Кросно (Внешние Карпаты). Подземные воды встречаются здесь в отдельных, часто невыдержанных по площади местах линзообразных прослоев песчаников в меловых и эоценовых отложениях в пределах Скибовой зоны и в пропластках песчаников кросненской серии на структурах зоны Кросно. В связи с морфологическими особенностями Карпатских гор структуры указанных зон часто представляют собой в гидрологическом отношении полураскрытые структуры [5] с достаточно благоприятной обстановкой для движения вод в верхних горизонтах слагающих их пород и со все более затрудняющимися условиями их циркуляции с глубиной.

К. В. Филатова [4], чистым типом (хлоридные, натриевые) считаются воды с содержанием данного иона от 33 до 50% экв.; воды с содержанием данного иона от 33 до 25% экв. считаются переходными к данному типу; в названии преобладающий ион ставится на первое место (например при содержании хлоридов от 33 до 25% экв. — хлоридно-гидрокарбонатные воды).

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

В результате этого химический состав подземных вод в пределах структур Внешних Карпат имеет своеобразные черты. Минерализация их изменяется в очень широких пределах — от нескольких граммов до десятков и даже сотен граммов сухого остатка на килограмм воды. С увеличением глубины залегания вод возрастает их минерализация и соответственно изменяется их химический тип — от гидрокарбонатно-натриевых через гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые и хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые к хлоридно-натриевым и даже хлоридно-натриево-кальциевым. Так, на структурах Скибовой зоны были прослежены все отмеченные переходы, вплоть до зоны залегания вод хлоридно-натриево-кальциевого типа с минерализацией свыше 100 г/кг воды сухого остатка. В зоне Кросно на наибольших исследованных до настоящего времени глубинах были вскрыты воды хлоридно-натриевого типа.

Прилагаемая круг-диаграмма химизма подземных вод (рис. 1) дает весьма наглядное представление о распределении различных по химическому составу типов вод в пределах отдельных зон описываемой Карпатской нефтеносной области.

Таким образом, приведенные данные показывают, что в распространении хлоридно-натриево-кальциевых и натриевых вод на описываемой территории Карпатской нефтеносной области наблюдается определенная закономерность. Структурам глубинных складок свойственны воды хлоридно-натриево-кальциевого типа высокой минерализации. Натриевые воды характерны для верхних горизонтов структур Внешних Карпат; в то же время и здесь с увеличением глубины залегания водоносных горизонтов наблюдается изменение химического состава подземных вод в сторону увеличения их минерализации и переход от гидрокарбонатно-натриевых вод к хлоридно-натриевым и даже хлоридно-натриево-кальциевым.

Чтобы понять причины такого распределения вод различного химического состава в отдельных районах описываемой территории, необходимо воспроизвести хотя бы в самых схематических чертах некоторые моменты ее палеогидрогеологических условий.

На рис. 2 представлены схемы палеогидрогеологической обстановки Внешних Карпат и Предкарпатского краевого прогиба на протяжении времени верхний мел—сармат, составленные автором настоящей статьи совместно с С. З. Сайдаковским.

Образование геосинклинали Восточных Карпат относится, повидимому, еще к палеозою; отложение флишевых толщ начинается со времени нижнего мела. Отложения альба в пределах этой территории не известны; это позволяет говорить о полной регрессии моря и о существовании в эту эпоху суши в пределах Восточных Карпат, а следовательно, и в интересующей нас их части — Внешних Карпатах.

В верхнемеловое время море покрывало всю территорию Восточных Карпат и Предкарпатского краевого прогиба в современных его границах. Здесь происходило отложение осадков с сохранением в них соленых морских вод.

В скибовой зоне Карпат и в глубинных складках юго-западного крыла Предкарпатского прогиба верхнемеловые отложения без следов перерыва сменяются палеогеновыми.

Следовательно, в описываемой части Внешних Карпат и в юго-западной части прогиба в палеогене продолжается морской режим, происходит дальнейшее накопление седиментационных вод и метаморфизация воды в более древних отложениях.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

На границе палеоген-миоцен происходят важные события в геологической истории Карпатской геосинклинали. Нижний миоцен — эпоха крупной регрессии; с этого времени море навсегда покидает территорию Карпат и здесь начинаются крупные горообразовательные процессы. Ко времени миоцена относится окончательное формирование современной

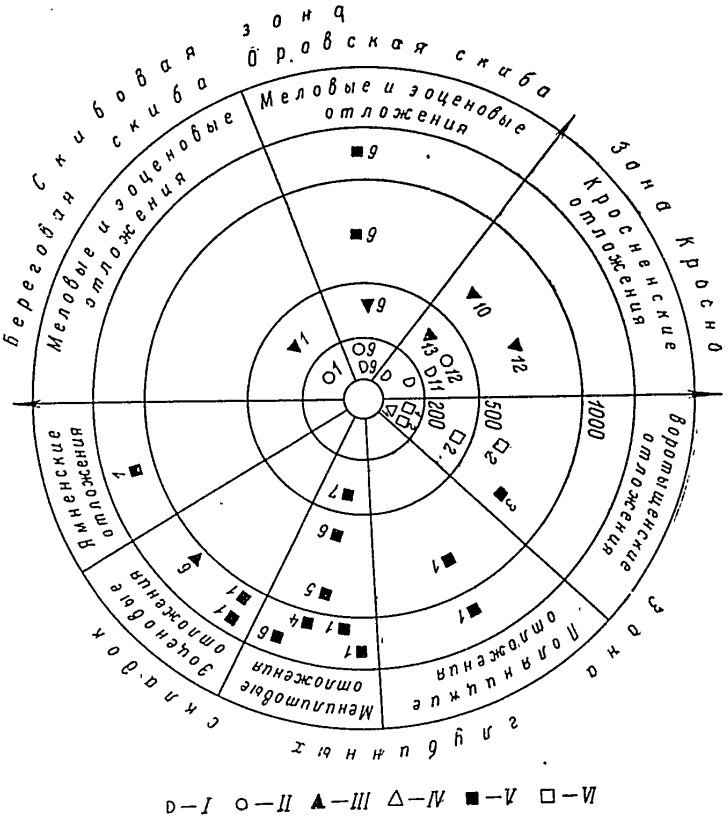

Рис. 1. Диаграмма химического состава подземных вод некоторых районов Карпатской области.

1 — Борислав; *2* — Долина; *3* — Нагуевичи, *4* — Манява; *5* — Битков, *6* — Небылов; *7* — Рыпне; *8* — Майдан, *9* — Сходница; *10* — Чарне, *11* — Липе; *12* — Желобок; *13* — Быстра.

Типы вод по их химическому составу: *I* — гидрокарбонатно-натриевый; *II* — гидрокарбонатно-хлоридно-натриевый; *III* — хлоридно-натриевый с коэффициентом Cl/Br около 300; *IV* — хлоридно-натриевый с коэффициентом Cl/Br свыше 1000, *V* — хлоридно-натриево-кальциевый с коэффициентом Cl/Br около 300, *VI* — хлоридно-натриево-кальциевый с коэффициентом Cl/Br свыше 1000.

структуры внутренней части Карпат; в периферических их зонах начинается воздымание и складкообразование. Заключенные в породах седиментационные воды в результате разнообразных тектонических процессов, вызывающих выдавливание вод из некоторых отложений, их перемещение и т. д., формируются в водоносные горизонты. В верхних частях разрезов остаточные морские воды дренируются и вытесняются водами инфильтрационного цикла; в более глубоких зонах воды, лишенные связи с поверхностными водами, метаморфизуются и концентрируются.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

В нижнем миоцене и в первой половине среднего миоцена море сохраняется только в предгорной части (юго-западная часть современной территории Предкарпатского прогиба). Однако в связи с общим дальнейшим поднятием Карпатских горных сооружений сопряженная с ними часть Предкарпатского прогиба в миоцене постепенно выходит из-под уровня моря. Так, в конце нижнего миоцена поднимается полоса, где перед этим отлагались соленосные осадки (воротыщенская серия зоны глубинных

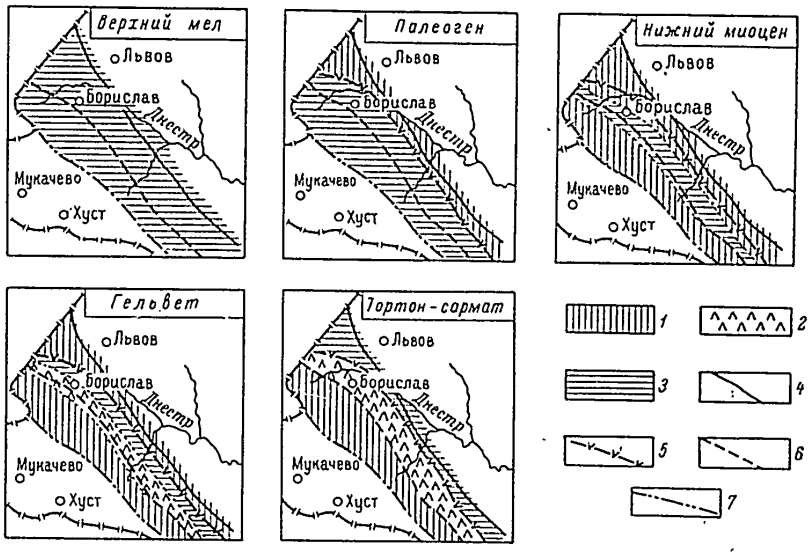

Рис. 2. Палеогидрогеологические схемы Предкарпатского краевого прогиба и Внешних Карпат.

1 — суша; область дренирования морских вод и образования в верхних частях разреза пород пресных вод инфильтрационного типа; *2* — суша; область дренирования морских вод с образованием в верхней части разреза пород минерализованных вод выщелачивания, *3* — море; область накопления седиментационных вод; *4* — граница Предкарпатского краевого прогиба Волыно-Подольской плиты; *5* — граница северо-восточной и юго-западной зон Предкарпатского краевого прогиба; *6* — граница Карпатских горных сооружений и Предкарпатского краевого прогиба; *7* — юго-западная граница Внешних Карпат.

складок); на границе гельветтортон становится сушей вся юго-западная часть прогиба.

Вышедшие из-под уровня моря миоценовые отложения начинают освобождаться от соленых морских вод. Однако вследствие глинистости миоценовых отложений, а также слабого развития эрозионной сети, процесс этот происходит очень медленно. Вместе с тем инфильтрационные воды, заменяющие морские седиментационные воды в порах и трещинах засоленных и загипсованных миоценовых отложений, вследствие выщелачивания этих пород в свою очередь приобретают облик высокоминерализованных вод.

В то же время палеогеновые и меловые отложения зоны глубинных складок с содержащимися в них водами остаются на значительных глубинах от поверхности.

На протяжении последующей геологической истории вся описываемая территория остается сушей. В конце миоцена новая фаза складчатости определяет окончательное оформление Карпатских горных сооружений

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

и вызывает образование надвига Внешних Карпат на юго-западное крыло Предкарпатского прогиба.

Итак, история геологического развития описываемой нами территории говорит о том, что отдельные зоны этой территории в различные геологические эпохи становятся сушей, какой они остаются до настоящего времени. Но и после этого гидрогеологические процессы в пределах этих зон, в частности глубина и интенсивность вытеснения остаточных морских вод инфильтрационными, формирование химического состава подземных вод, протекают по-разному. С этим в свою очередь связаны различия обстановки, определяющие возможности сохранения нефтяных залежей.

На структурах глубинных складок только воды верхней части толщи соленосных нижнемиоценовых отложений являются, с нашей точки зрения, водами выщелачивания, формирующими свой состав за счет растворения солей из пород, по которым они циркулируют.* Одним из доказательств этого служат высокие значения хлор-бромных коэффициентов вод таких горизонтов. Вне надвига Внешних Карпат на юго-западное крыло прогиба процесс формирования таких вод совершается и в настоящее время. В соленосных отложениях, перекрытых надвигом, воды подобного типа могли образовываться преимущественно в тот период, когда они выходили непосредственно на дневную поверхность.

Воды нижних горизонтов миоцена, палеогеновых и меловых отложений глубинных складок — это в основном древние морские воды, которые в процессе дальнейшей метаморфизации приобрели свойственную им весьма высокую минерализацию и хлоридно-щелочно-кальциевый облик, сохранив; однако, типичные для морских вод значения хлор-бромных коэффициентов. Возможность такого сохранения и метаморфизации морских седиментационных вод в отложениях глубинной складки являются естественным результатом того, что структуры глубинных складок и теперь, и в предыдущие геологические эпохи оставались закрытыми в гидрогеологическом понимании структурами с крайне затрудненными условиями водообмена (практически с отсутствием такового). Вследствие этого структуры глубинных складок повсеместно и притом с незначительных глубин от поверхности отличаются весьма благоприятной обстановкой для сохранения нефтяных залежей.

Подземные воды Внешних Карпат в своем первоначальном состоянии также являлись остаточными морскими, частично метаморфизованными водами. Однако структурные особенности карпатских горных сооружений, высокое гипсометрическое положение и эрозионный размыв, начиная с миоценового времени, привели к тому, что значительная часть структур Внешних Карпат становится полностью или частично раскрытыми; создаются благоприятные условия для вытеснения или разбавления подземных вод, образовавшихся за счет остаточных морских вод, атмосферными водами. В результате по мере уменьшения глубин залегания от поверхности воды становятся хлоридно-гидрокарбонатными, гидрокарбонатно-хлоридными и даже просто гидрокарбонатными; соответственно значительно снижается минерализация вод.

Вместе с тем, как показывают приведенные данные (рис. 1), на больших глубинах в структурах Внешних Карпат подземные воды, возможно и разбавленные частично атмосферными водами, все же не теряют облика

* К аналогичным выводам по этому вопросу пришел и С. З. Сайдаковский в результате детального изучения подземных вод Предкарпатского краевого прогиба.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

древних метаморфизованных, достаточно высоко минерализованных вод. Структурные особенности Карпат, в частности наличие отдельных сорванных и надвинутых складок, определяют возможность сохранения вод подобного типа в отдельных структурах и на сравнительно небольших глубинах, т. е. в зоне, которая в основном подвергалась вытеснению или очень значительному разбавлению древних метаморфизованных вод.

В соответствии с этим в пределах Внешних Карпат благоприятствующие сохранению нефтяных залежей затрудненные условия или практическое отсутствие водообмена с поверхностью возможны в некоторых закрытых (в гидрогеологическом понимании этого слова), пространственно ограниченных структурах, даже на сравнительно небольших глубинах от поверхности. В то же время в глубоких зонах Внешних Карпат подобные условия наблюдаются повсеместно.

Таким образом, систематизация данных о химическом составе подземных вод Карпатской нефтеносной области позволяет установить основные закономерности распределения по глубинам подземных вод различных химических типов в пределах различных зон этой территории и в связи с этим дать оценку перспектив их нефтеносности по гидрогеологическим признакам. Практически весьма важным при этом является то обстоятельство, что положительные перспективы нефтеносности по гидрогеологическим признакам впервые устанавливаются не только для глубинных складок Предкарпатского прогиба, но и для глубоких зон всей территории Внешних Карпат.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. С. Вялов. Схема стратиграфии северного склона Карпат. Докл. АН СССР, 1951, 27, № 4.
2. А. А. Богданов. Основные черты тектоники Восточных Карпат. Сов. геолог., 1949, № 40.
3. А. А. Богданов. Новые данные о геологическом строении Восточных Карпат. Вести. АН УССР, 1948, № 8.
4. К. В. Филатов. О графическом изображении химических анализов воды. Тр. Лабор. гидрогеолог. проблем им. Ф. П. Саваренского АН СССР, 1948, III.
5. И. К. Игнатович. К вопросу о гидрогеологических условиях формирования и сохранения нефтяных залежей. Докл. АН СССР, 1944, 44, № 49.
6. А. П. Виноградов. Рассеянные химические элементы в подземных водах разного происхождения. Тр. Лабор. гидрогеолог. проблем им. Ф. П. Саваренского АН СССР, 1948, I.
7. А. С. Селиванов. Геохимия и биохимия рассеянного брома. Тр. Биохим. лабор. АН СССР, 1946, VIII.

Институт геологии
полезных ископаемых
Академии наук УССР,
г. Львов

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

Ф. И. ГОЛОВИН

ФТОР В МАЦЕСТИНСКИХ ВОДАХ

Изучение фтора в природных водах представляет несомненный геохимический и бальнеологический интерес.

Фтор является ценным геохимическим критерием при изучении генезиса природных вод и их состава [1, 2]. Известно далее, что фтор обладает более выраженным физиологическим действием, чем другие галогены, и обусловливает важные терапевтические свойства минеральных вод [3]. Между тем в течение многих лет внимание исследователей мацестинских вод было направлено на изучение содержания в них только трех галогенов — хлора, брома и иода [2, 4—7].

Нами проведены впервые на курорте Сочи—Мацеста количественные определения содержания ионов фтора во всех выходах сульфидных вод Старой и Новой Мацесты, Агуры и Бзугу.

При исследовании использован колориметрический метод, основанный на обесцвечивании фтором цирконализаринового индикатора. Этот метод является наиболее чувствительным и точным, особенно при отделении фтора от других солей дистилляцией его из раствора в виде четырехфтористого кремния или кремнефтористоводородной кислоты.

Впервые этот метод был предложен И. В. Тананаевым в 1932 г. [8] и позже модифицирован многими исследователями [9]. Наиболее современной является модификация В. В. Даниловой [10], примененная нами к анализу сульфидных высокоминерализованных вод с уточнением некоторых приемов.

Чувствительность метода при наших работах составляла 0,01 мг F' при содержании его в пробе от 0,01 до 0,3 мг; средняя относительная ошибка определения равна $\pm 3{,}5\%$.

Результаты определения ионов фтора приведены в таблице (стр. 71). Мацестинские воды подразделены на две группы (I и II) в соответствии с установленным ранее делением их по сульфидно-хлоридному коэффициенту и по содержанию метана [5,6]. В каждой группе мацестинских вод номера скважин расположены в порядке убывающей минерализации воды. Для сравнения в эту же таблицу помещены данные о содержании ионов фтора в слабо минерализованной воде гидрокарбонатно-натриевого типа из скважин № 11 и № 16 и в воде Черного моря — группа III.

Из данных таблицы видно, что содержание ионов фтора в мацестинских водах колеблется от 0,9 до 3,9 мг/л, причем максимальная концентрация их найдена в наиболее минерализованной воде скважины № 8, а минимальная — в слабо минерализованной воде скважины № 23. В мацестинской воде других скважин, а также в воде гидрокарбонатно-натриевого типа (скважины № 11 и № 16) и в воде Черного моря содержание ионов фтора занимает промежуточное положение.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Содержание ионов фтора и хлора, а также сероводорода в мацестинских водах

Группы	№ скважины	H_2S, мг/л	Cl', г/л	F', мг/л	$\frac{H_2S}{Cl'}$	$\frac{H_2S}{F'} \cdot 10^{-3}$	$\frac{Cl'}{F'} \cdot 10^{-3}$
I	8	267,2	7,3	3,85	0,037	0,069	1,9
	4	258,9	7,1	3,74	0,036	0,069	1,9
	33	264,3	7,0	3,25	0,037	0,081	2,2
	5	188,7	5,3	2,50	0,036	0,075	2,1
	3	142,5	4,1	1,95	0,035	0,073	2,1
	2	81,4	2,5	1,26	0,033	0,065	2,0
	Среднее . .	—	—	—	0,036	0,072	2,0
II	30	148,2	5,1	3,44	0,029	0,043	1,5
	14	117,5	3,8	2,75	0,031	0,046	1,4
	11	107,9	3,5	2,16	0,031	0,050	1,6
	13	96,5	3,3	2,23	0,029	0,044	1,5
	28	84,5	2,5	1,79	0,034	0,048	1,4
	9	73,5	2,5	1,79	0,030	0,042	1,4
	23	49,9	1,2	0,93	0,041	0,054	1,3
	Среднее . .	—	—	—	0,032	0,047	1,4
III	Черное море	—	9,76	3,00	—	—	3,2
	11	—	0,194	1,95	—	—	0,1
	16	—	0,058	1,35	—	—	0,04

В соответствии с нижним пределом содержания ионов фтора в минеральной воде (2 мг/л) и учитывая, что большинство сульфидных вод Мацесты имеет концентрацию ионов фтора выше этого предела, следует считать мацестинские воды водами с повышенным содержанием фтора.

Из данных таблицы видно также, что наблюдается прямая пропорциональность между содержанием фтора и сероводорода в мацестинских водах. Эти же данные показывают, как закономерно изменяются не только содержание сероводорода, хлоридов и фторидов, но и количественные соотношения между ними в воде различных скважин.

Действительно, отношения $\frac{Cl'}{F'}$ и $\frac{H_2S}{F'}$ для воды отдельных скважин в каждой группе мацестинских вод настолько близки, что мы вправе вычислить средние значения их для обеих групп вод. Эти отношения могут характеризовать каждую группу мацестинских вод подобно отношениям $\frac{H_2S}{Cl'}$ и $\frac{CH_4}{Cl'}$. Так, отношение $\frac{H_2S}{F'}$ показывает, что мацестинские воды группы II обогащены фтором относительно сульфидов больше, чем воды группы I: для группы I отношение $\frac{H_2S}{F'}$ равно $0{,}072 \cdot 10^3$, для группы II — $0{,}047 \cdot 10^3$.

Мацестинские воды группы II более обогащены фтором, чем воды группы I, и относительно хлоридов; отношение $\frac{Cl'}{F'}$ для вод группы I равно $2{,}0 \cdot 10^3$, в то время как для вод группы II оно равно $1{,}4 \cdot 10^3$.

Отношения $\frac{H_2S}{F'}$ и $\frac{Cl'}{F'}$ устойчивы для каждой группы вод независимо от степени их разбавления и метаморфизации, что характеризуется определенным наклоном прямых на рис. 1 и 2 для отдельных групп вод

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

в координатах F′—Cl′ и H_2S—F′. Цифры на прямых соответствуют содержанию названных ингредиентов в мацестинских водах из отдельных скважин.

Мацестинские воды группы II обогащены относительно хлоридов не только фтором, но и бромом [4] и метаном [6]. В этом сказывается, повидимому, общность геохимических свойств фтора, брома и метана в условиях мацестинского района. Геохимической же особенностью иода, в частности его большой способностью аккумулироваться морскими илами [1, 2], вероятно, можно объяснить тот факт, что иодом более обогащены мацестинские воды группы 1, а не группы II.

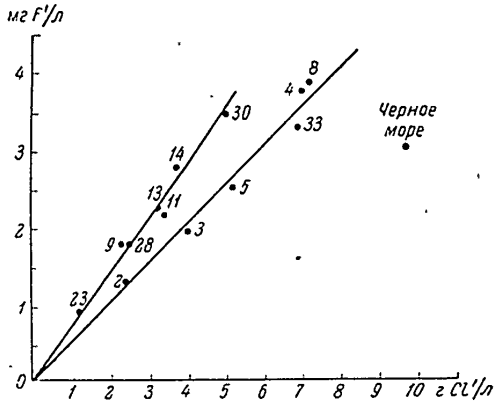

Рис. 1. Связь между содержанием ионов фтора и хлора в мацестинских водах.

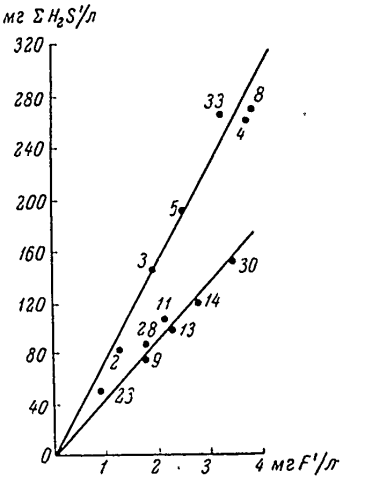

Рис. 2. Связь между содержанием ионов фтора и сероводорода в мацестинских водах.

Следовательно, как бы значительно ни различались отдельные выходы минеральных вод Мацесты, Агуры и Бзугу по общей минерализации, по содержанию сероводорода, газов и микроэлементов, на что указывали многие исследователи [2, 4—7], для них характерна устойчивость единого хлоридно-натриевого типа и закономерное деление на две группы или разновидности.

Из данных таблицы видно также, что морская вода, являющаяся наиболее вероятным первоисточником мацестинских вод в их генезисе [2, 5, 11], беднее фтором относительно хлоридов; отношение $\frac{Cl'}{F'}$ для морской воды равно $3{,}2 \cdot 10^3$, т. е. в $1^1/_2$—2 раза выше, чем для мацестинских вод.

В щелочных водах третичных отложений курорта (скважины № 11 и № 16), наоборот, содержание ионов фтора велико по сравнению с содержанием хлоридов.

Различия в относительном содержании ионов фтора в каждой из групп мацестинских вод, как и различия между мацестинскими, морскими и щелочными водами изучаемого района, свидетельствуют об особенностях геологических и гидрохимических условий на отдельных его участках или на различных глубинах и в разные геологические времена.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Тагеева. Фтор и бор в природных водах и их связь с нефтяными месторождениями. Докл. АН СССР, 1942, 34, № 4—5.
2. А. П. Виноградов. Рассеянные химические элементы в подземных водах разного происхождения. Тр. Лабор. гидрогеолог. проблем им. акад. Ф. П. Саваренского АН СССР, 1948, I.
3. В. С. Садиков. Нахождение фтора в минеральных водах Франции. Природа, 1935, № 2.
4. Ф. И. Головин. Мацестинские лечебные воды, их химический состав и физико-химические свойства. Методика лечения на курорте Сочи—Мацеста. Сочи, 1942.
5. В. М. Левченко. Физико-химическая характеристика мацестинских вод. Гидрохим. матер., 1947, XIII.
6. Е. В. Иосифова. О содержании метана в мацестинских водах. Материалы Совещания по методам исследования лечебных грязей, Гидрохим. инст. АН СССР, М., 1948.
7. Е. В. Иосифова. Растворенные газы мацестинских вод. Тр. Гос. Научно-исслед. бальнеолог. инст. им. И. В. Сталина на курорте Сочи—Мацеста, 1951, III—IV.
8. И. В. Тананаев, Журн. прикл. хим., 1932, 5, № 6—7.
9. Р. Д. Габович. Фтор в питьевых водах Украины и его гигиеническое значение. Гидрохим. матер., 1949, XVI.
10. В. В. Данилова. К геохимии рассеянного фтора. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1944, VII.
11. А. И. Бунеев. К проблеме происхождения минеральных вод Мацесты. Тр. Лабор. гидрогеолог. проблем им. акад. Ф. П. Саваренского АН СССР, 1949., II.

Государственный Научно-исследовательский
бальнеологический институт им. И. В. Сталина
на курорте Сочи—Мацеста

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

А. Г. ЯКОВЛЕВ

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЫ «БЕЛАЯ ГОРКА»

Минеральный источник «Белая Горка» открыт в 1931 г. А. А. Дубянским при исследовании каменноугольных отложений юга Воронежской области [1].

С 1931 по 1952 г. химический состав источника неоднократно определялся в различных лабораториях, однако систематических наблюдений, связанных с изучением режимных изменений состава, не производилось и результаты анализа являются в известной мере случайными. Тем не менее имеющиеся гидрохимические материалы представляют большой интерес для изучения нового минерального источника как в отношении генезиса воды, так и в направлении дальнейшего, всестороннего и более широкого его бальнеологического использования.

Минеральный источник вскрыт тремя скважинами. Первая разведочная скважина на юго-восточной окраине села Белая Горка вскрыла воду на глубине 218,3 м; анализ воды произведен в 1931 г. Государственным Бальнеологическим институтом в г. Пятигорске (табл. 1). Эта скважина

Таблица 1

Наименование скважин	Форма выражения результатов анализа	$Na^{\cdot} + K^{\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Cl^{\prime}$	$HCO_3^{\prime}$	$SO_4^{\prime\prime}$	Общая минерализация
«Белая Горка», № 1	г/л	1,716	1,205	0,2695	5,526	0,053	0,008	8,94
	м-экв.	73,71	60,25	22,16	155,85	0,87	0,16	
	% экв.	23,9	19,1	7,0	49,6	0,3	0,05	
«Белая Горка», № 2	г/л	1,736	1,277	0,2739	5,634	0,1075	0,0022	8,95
	м-экв.	74,69	63,74	22,61	158,90	1,76	0,05	
	% экв.	23,1	19,8	7,0	49,3	0,5	0,02	
«Балка Попасная», № 3	г/л	1,281	0,956	0,2049	4,182	0,1128	0,0018	6,75
	м-экв.	55,68	47,73	16,85	117,93	1,85	0,04	
	% экв	23,1	19,8	7,0	49,0	0,8	0,015	

вскоре вышла из строя, и вблизи от нее была заложена вторая разведочно-эксплуатационная скважина в целях каптажа минерального источника. Дебит минеральной воды самоизливом определен в 15 000 л в час и за 20 лет фонтанирования скважины оставался постоянным. Все последующие химические анализы воды (табл. 2) относятся к этой действующей скважине.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

В районе строительства минераловодческого курорта недалеко от села Монастырщина, в «Балке Попасной», находится новая разведочно-эксплуатационная скважина № 3. Пробы воды из нее для анализа (табл. 2) брались при откачке с глубины 138 м. В момент взятия проб из каждой скважины вода имела температуру 10—11°, была прозрачна, обладала солено-горьковатым вкусом. Реакция среды близка к нейтральной. pH изменяется в пределах 6,9—7,2.

Средний состав воды по результатам 9 химических анализов для 3 скважин показан на рис. 1.

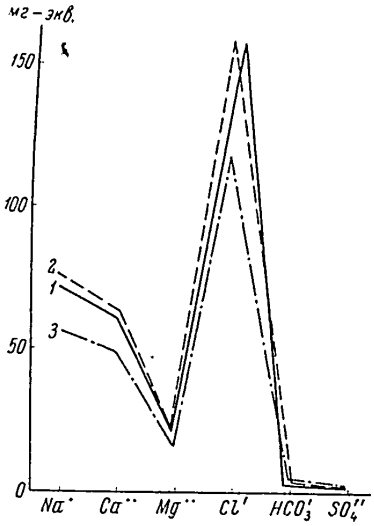

Рис. 1. Средний состав минеральной воды из буровых скважин в районе сел. «Белая Горка» и «Монастырщина».

1 — скважина № 1; *2* — скважина № 2; *3* — скважина № 3.

Из данных анализа следует, что вода из скважины «Белая Горка» и из скважины «Балка Попасная» имеет совершенно одинаковый химический состав; проценты эквивалентов главных ионов хорошо совпадают. Небольшая разница наблюдается в степени минерализации; вода скважины № 3 оказалась более разбавленной — 6, 75 г/л, чем вода из скважины № 1 — 9,0 г/л.

Полное совпадение ионного состава воды из трех скважин приводит к выводу, что минеральные источники «Белая Горка» и «Балка Попасная» одного происхождения и они питаются из одного и того же водоносного бассейна.

Ионный состав (табл. 1) позволяет установить для минеральной воды «Белая Горка» определенный класс, группу и тип соответственно существующим классификациям природных вод по их составу [2—5]. Во всех анализах воды (образцы из скважин №№ 1—3) наблюдается один и тот же порядок преобладающих главных ионов; первое место занимают ионы хлора, на долю которых приходится почти половина всего состава — 49.3%, далее ионы щелочных металлов — 23.2% и затем ионы $Ca^{··}$ — 19.8%. Установленное количественное распределение ионов дает основание отнести изучаемую воду к классу хлоридных вод и к промежуточной группе натриево-кальциевых вод. Для определения типа воды рассмотрим соотношение между другими ионами. Отличительным признаком минеральной воды является очень малое содержание в ней соединений угольной кислоты, двуокиси углерода и почти полное отсутствие сульфатов.

Сумма ионов HCO'_3 и SO''_4 (в мг-экв.) почти в 50 раз меньше суммы ионов $Ca^{··}$ и $Mg^{··}$.

По этому признаку ($HCO' + SO''_4 < Ca^{··} + Mg^{··}$) воду данного источника можно характеризовать условно, по О. А. Алекину [2], следующей генетической схемой:

$$\begin{matrix} Ca^{··} — SO''_4 \\ Mg^{··} \diagdown HCO'_3 \\ Na^{·} — Cl' \end{matrix}$$

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Время и место взятия образца, аналитик	Форма выражения результатов анализа	$Na^{\cdot} + K^{\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$
1931 г., скв. № 1 «Белая Горка», Гос. Бальнеолог. инст.	г/л	1,716	1,205
	м-м	73,71	30,12
	мг-экв.	73,71	60,25
	% экв.	23,9	19,1
15 XII 1938, скв. № 2 «Белая Горка», Центр. инст. курортолог., Красинцева, Бунеев	г/л	1,861	1,262
	м-м	78,52	31,48
	мг-экв.	78,52	62,97
	% экв.	24,3	19,5
20 V 1944, скв. № 2 «Белая Горка», Центр. инст. курортолог., Красинцева, Бунеев	г/л	1,809	1,256
	м-м	78,66	31,34
	мг-экв.	78,66	62,69
	% экв.	24,1	19,7
29 IX 1946, скв. № 2 «Белая Горка», Центр. инст. курортолог., Прокофьева, Бунеев	г/л	1,673	1,248
	м-м	72,76	31,14
	мг-экв.	72,76	62,29
	% экв.	22,8	19,5
6 VII 1948, скв. № 2 «Белая Горка», Центр. инст. курортолог., Прокофьева, Бунеев	г/л	1,712	1,322
	м-м	73,28	32,99
	мг-экв.	73,28	65,99
	% экв.	22,8	20,5
25 I 1951, скв. № 2 «Белая Горка», Союзгеоконтажминвод, Подольская	г/л	1,624	1,298
	м-м	70,23	32,39
	мг-экв.	70,23	64,79
	% экв.	21,4	19,8
21 XII 1950, скв. № 3 «Балка Понасная», Союзгеоконтажминвод, проба № 1 с глубины 128—135 м, Подольская	г/л	1,463	1,130
	м-м	63,29	28,25
	мг-экв.	63,29	56,50
	% экв.	22,6	20,2
То же, проба № 3 взята из самого верхнего горизонта, первого из 4 при откачке с глубины 128—135 м	г/л	1,066	1,051
	м-м	46,02	26,28
	мг-экв.	46,02	52,56
	% экв.	18,3	20,9
19 X 1951, скв. № 3 «Балка Понасная», глубина 154—182 м, Союзгеоконтажминвод, Бибикова, Асташкина, Красникова	г/л	1,281	0,956
	м-м	55,68	23,86
	мг-экв.	55,68	47,73
	% экв.	23,1	19,8

Минеральная вода «Белая Горка» может быть названа хлоридно-натриево-кальциевой водой III типа, ее индекс $Cl^{NaCa\ 86}_{III\ 9.0}$, где 86 — общая жесткость в миллиграмм-эквивалентах (мг-экв.), 9.0 — общая минерализация (сумма минеральных веществ в г/л).

По классификационной системе природных вод С. А. Щукарева [5] белогорскую воду следует отнести к 32-му классу, а по В. А. Александрову [3] — ко 2-му классу (хлоридному).

В отношении общей минерализации белогорскую воду можно причислить к солоноватой. Формула М. Г. Курлова [6] в применении к минеральной воде источника «Белой Горки» будет иметь следующий вид:

$$Br_{0,037}Mg\ \frac{rCl'_{99}}{rNa'_{46.5}\,rCa''_{39\ 5}}\ t°_{11}D_{15000}.$$

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 2

$Mg^{\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot}$	Cl'	Br'	HCO_3'	SO_4''
0,2695	Не опр.	5,526	0,0334	0,053	0,008
11,08	—	155,85	0,27	0,87	0,083
22,16	—	155,85	0,27	0,87	0,166
7,0	—	49,6	0,1	0,3	0,06
0,2373	0,0058	5,633	0,0351	0,1073	0,0015
9,75	0,1	158,88	0,44	1,77	—
19,51	0,21	158,88	0,44	1,77	—
6,0	0,1	49,4	0,1	0,5	—
0,2360	—	5,645	—	0,0965	0,0014
9,72	—	159,19	—	1,58	0,015
19,45	—	159,19	—	1,58	0,03
6,2	—	49,5	—	0,4	0,1
0,2963	0,0058	5,565	0,0423	0,1159	0,0036
12,15	0,1	157,0	0,52	1,90	0,035
24,29	0,21	157,0	0,52	1,90	0,07
7,6	0,1	49,2	0,2	0,6	0,02
0,2569	0,006	5,608	0,0391	0,1196	0,0023
10,56	0,10	158,20	0 48	1,96	0,025
21,12	0,21	158,20	0,48	1,96	0,05
6,6	0,1	49,2	0,2	0,6	0,02
0,3430	0,0003	5,717	0,038	0,0976	0,021
14,35	—	161,23	0,47	1,60	0,43
28,70	—	161,23	0,47	1,60	0,43
8,8	—	49,2	0,2	0,5	0,1
0,242	0,0027	4,870	0,022	0,101	0,0123
9,95	0,045	137,60	0,27	1,65	0,13
19,90	0,09	137,60	0,27	1,65	0,26
7,1	0,03	49,2	0,1	0,6	0,1
0,330	Сл.	4,380	0,0405	0,045	0,036
13,57	—	123,73	0,501	0,74	0,37
27,14	—	123,73	0,501	0,74	0,75
10,8	—	49,2	0,2	0,3	0,3
0,2049	0,006	4,182	0,0354	0,1128	0,0018
8,43	0,13	117,93	0,44	1,85	0,02
16,85	0,25	117,93	0,44	1,85	0,04
7,00	0,1	49,0	0,2	0,8	0,02

Для разрешения вопроса о постоянстве химического состава воды во времени мы располагаем данными химического анализа, выполненного в период с 1931 по 1951 г. разными химиками-аналитиками в лабораториях Государственного Бальнеологического института в г. Пятигорске, Центрального института курортологии и Союзгеокаптажминвода Министерства здравоохранения СССР. В табл. 2 и на рис. 2 приведены результаты анализа упомянутых лабораторий.

Результаты анализа Государственного Бальнеологического института, выраженные в виде концентраций отдельных солей (в г/л) пересчитаны по форме, принятой в современных исследованиях.

При сопоставлении результатов девяти химических анализов (рис. 2) по главным ионам — Cl', Na', K' и $Ca^{\cdot\cdot}$ — обращает внимание постоянство химического состава воды во времени. Небольшие изменения в содержа-

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

нии гидрокарбонатов, сульфатов, магния и щелочных металлов могли произойти от случайного взятия проб воды, а также от длительности хранения, которая неизбежно вызывает в пробе ряд изменений; заметные расхождения наблюдаются в отдельных случаях в содержании HCO_3' (образцы № 1 и № 9) и $Na^{\cdot}+K^{\cdot}$ (образцы № 2 и № 8). Очень хорошее совпадение во всех анализах получается для ионов хлора и кальция.

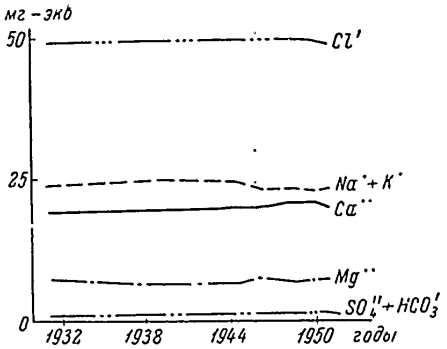

Рис. 2. Химический состав минеральной воды из «Белой Горки» в 1932—1950 гг.

Постоянство химического состава воды в течение 20 лет и в разные периоды года указывает на то, что минеральный источник питается глубинными водами с ограниченной гидрогеологической раскрытостью. Этим, повидимому, объясняется: а) постоянство химического состава, б) повышенная общая минерализация воды и в) процесс десульфатации воды за счет действия сульфатредуцирующих бактерий в анаэробных условиях в присутствии органического вещества.

Минеральная вода «Белая Горка» относится к хлоридно-натриево-кальциевым бессульфатным водам III типа, сильно метаморфизованным и имеющим, как известно, большое сходство с водами нефтеносных месторождений.

Белогорская вода также практически не содержит SO_4'', H_2S, HCO_3'; по данным лаборатории Государственного Бальнеологического инсти-

Таблица 3

Определяемые ионы и коэффициенты	Источники воды					
	Каспийское море		Усольский источник № 7		Источник «Белая Горка»	
	мг-экв./л	% экв	мг-экв./л	% экв.	мг-экв./л	% экв
$Na^{\cdot}$	138,13	31,7	114,84	34,9	71,96	22,4
$K^{\cdot}$	2,17	0,5	2,28	0,7	2,57	0,8
$Na^{\cdot}+K$	140,30	32,2	117,12	35,6	74,53	23,2
$Ca^{\cdot\cdot}$	17,17	3,9	21,75	6,6	63,16	19,7
$Mg^{\cdot\cdot}$	60,03	13,80	25,67	7,8	22,54	7,0
Σ катионов	217,5	50,00	164,54	50,0	160,23	50,0
Cl'	150,55	34,6	156,22	47,4	158,40	49,3
Br'	0,09	0,0	0,27	0,1	0,44	0,1
HCO_3'	3,60	0,8	3,30	1,0	1,64	0,5
SO_4''	62,84	14,5	4,80	1,5	0,05	0,0
Σ анионов	217,08	50,0	164,59	50,0	160,37	50,0
$\frac{Cl'}{SO_4''+HCO_3'}$	2,26		19,3		126,6	
$\frac{[Na]}{[Cl']}$	0,93		0,75		0,47	
$\frac{[Ca^{\cdot\cdot}]}{[Mg^{\cdot\cdot}]}$	0,28		0,85		2,8	
$(Ca^{\cdot\cdot}):(Na^{\cdot})$	1:8		1:5		1:1,2	

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

тута в 1 л ее находится NaBr 43 мг., NaJ 0,2 мг, борной кислоты 98 мг.

Большой интерес представляет сопоставление состава воды изучаемого источника с морской водой и с минеральной водой Усольских источников на Волге, вблизи Самарской Луки.

С этой целью в табл. 3 приведен химический состав воды Каспийского моря по данным С. В. Бруевича [7], воды Усольского источника № 7 по С. М. Шиклееву [8] и воды источника «Белая Горка».

Метаморфизация морской воды идет в направлении десульфатации и повышения содержания кальция при одновременном снижении количества магния. Сульфаты биохимически восстанавливаются в анаэробных условиях десульфатирующими бактериями из группы Microspira в присутствии органического вещества [9, 10] по схеме:

$$SO_4'' + 2C \rightarrow 2CO_2 + S''$$

Вода Усольского источника имеет связанной углекислоты всего лишь 3,3 мг-экв., т. е. на 122,4 мг-экв. меньше вычисленного количества. Следовательно, в растворе должно быть на столько же меньше кальция или 143,4 — 122,4 = 21,0 мг-экв. $Ca^{"}$ фактически найденное анализом содержания кальция в воде Усольского источника — 21,7 мг-экв. (табл. 3), что дает хорошее совпадение с вычисленной величиной.

Приведенный расчет показывает, что вода Усольского источника сходна с морской водой, подвергшейся метаморфизации; в ней содержится 0,017 г/л сероводорода, что значительно меньше вычисленного по реакции десульфатации. Потери H_2S происходят главным образом за счет поглощения его железосодержащими породами, которые в этом районе в сильной степени пиритизированы. Усольские грязи также содержат значительное количество сульфидов железа.

Вода «Белой Горки» практически не содержит сульфатов и сероводорода и в этом отношении она сходна с глубинными водами многих нефтеносных месторождений [11]. На формирование физико-химического состава воды оказывает определенное влияние литологический состав пород, с которыми она приходит в соприкосновение.

Геология района минерального источника «Белая Горка» весьма своеобразна [1].

Глубокой скважиной обнажена огромная толща (194,3 м) палеозоя; в процессе бурения первой скважины вскрыты:

1) делювий меловых пород (древний делювий расположен ниже уровня воды Дона на 4 м);

2) мел туронского яруса (9,6 м);

3) каменноугольные отложения нижнего отдела визейского и турнейского ярусов (122,8 м между абсолютными отметками +44,95 и —77,85 ниже уровня моря); отложения визейского яруса представлены известняками (50,2 м) и сланцами (59,22 м); в кровле карбона отсутствуют пермь, триас и юра, не обнаружены нижнемеловые отложения и даже сеноман;

4) отложения малевко-мураевнинских слоев (на глубине 146,10 м, при абсолютной отметке 77,85 ниже уровня моря) в виде песчано-глинистой толщи, содержащей в верхней своей части прослойки плотного мелкозернистого известняка.

К этому горизонту и приурочена минеральная вода «Белой Горки». Ниже идут цветные пески с прослойками аркозового песчаника, глин. Мощность отложений между осадками турнейского яруса и докембрийскими породами составляет 66,54 м.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Для воды «Белая Горка» типичен также и второй вид метаморфизации — замена части щелочных металлов на кальций благодаря адсорбционному катионному обмену [12—15] по схеме:

$$2NaCl + Ca(\text{порода}) \rightleftarrows Na_2(\text{порода}) + CaCl_2;$$

$$2NaCl + Mg(\text{порода}) \rightleftarrows Na_2(\text{порода}) + MgCl_2.$$

Расчет показывает большое расхождение между вычисленным содержанием кальция за счет углекислоты десульфатации и фактическим количеством $Ca^{\cdot\cdot}$, а именно: по расчету должно быть 18,9 мг-экв./л, в действительности имеем 63,2 мг-экв./л. Об интенсивности указанного процесса обмена можно судить по коэффициенту $\frac{[Na^{\cdot}]}{[Cl^{\prime}]}$; если для воды Каспийского моря он близок к единице — 0,93, то для белогорской воды это отношение равно 0,47.

Такими осадочными породами, изменяющими состав воды в сторону обогащения ее солями кальция, являются мелкозернистый известняк и глины отложений малевко-мураевнинских слоев, к которым приурочена вода источника «Белая Горка». Можно предполагать участие в процессе обмена также и нижележащих пород — хлоритовых сланцев, представляющих собой замечательные природные минеральные ионообменные адсорбенты. Особый интерес в связи с этим приобретает для дальнейших исследований коллоидно-химический процесс: $2Na^{\cdot} + Ca^{\cdot\cdot}$ (коллоидная мицелла) $\rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + Na_2$ (коллоидная мицелла).

Соотношение между ионами $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ также весьма показательно при оценке процесса метаморфизации воды. В морской воде $Mg^{\cdot\cdot}$ преобладает над $Ca^{\cdot\cdot}$ и коэффициент $\frac{[Ca^{\cdot\cdot}]}{[Mg^{\cdot\cdot}]}$ меньше единицы; для воды Каспийского моря он, например, равен 0,28. По мере изменения состава воды под влиянием десульфатации и катионного обмена этот коэффициент возрастает и принимает значения больше единицы. Коэффициент $\frac{[Ca^{\cdot\cdot}]}{[Mg^{\cdot\cdot}]}$ для воды «Белая Горка» равен 2,8 — величине, очень близкой к отношению этих элементов в осадочных породах.

Таким образом, специфическая особенность изучаемой воды — повышенное содержание в ней кальция — находит объяснение в том, что имеющееся динамическое равновесие между ионами $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Cl^{\prime}$, при данных физико-химических условиях (концентрации раствора, температуре и давлении) способствует ионному хемосорбционному обмену между водой и вмещающими ее осадочными породами. Механизм данного процесса требует специального изучения.

На основании изложенного мы приходим к выводу, что на базе минерального источника «Белая Горка», обладающего ценными бальнеологическими качествами [16—19], должен быть создан курорт.

ВЫВОДЫ

1. Минеральная вода, фонтанирующая из скважины «Белая Горка», и вода новой скважины «Балка Опасная» имеют сходный химический состав; обе скважины данного минерального источника питаются одним водоносным бассейном.

2. Исследуемая вода сохраняет постоянство солевого состава и дебита, что указывает на глубинный, междупластовый характер залегания водоносного горизонта при отсутствии водообмена с поверхностными водами.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

3. По химическому составу вода «Белая Горка» относится к группе хлоридно-патриево-кальциевых вод при соотношении ионов $HCO_3' + SO_4'' < Ca'' + Mg''$. Она соответствует 32-му классу системы природных вод С. А. Щукарева и III типу классификации О. А. Алекина. Индекс воды — $Cl\ \frac{Na'Ca''86}{III, 9{,}0.}$

4. Метаморфизация изучаемой воды может быть охарактеризована двумя процессами:

а) десульфатацией, практически завершенной за определенный геологический период в анаэробных условиях при помощи сульфатовосстанавливающих бактерий из группы Microspira;

б) катионным обменом воды с вмещающими ее породами — известняками малевко-мураевнинских слоев.

5. Бальнеологическая ценность минеральной воды «Белая Горка» заключается в повышенном содержании солей кальция и наличии примесей брома, иода, борной кислоты, мышьяковых и фосфорных соединений, лития и других веществ в благоприятных для терапевтического применения концентрациях.

На основании изложенных материалов мы приходим к выводу, что минеральный источник «Белая Горка» представляет собой заслуживающий внимания источник, на базе которого целесообразно создать в ближайшие годы курорт.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Дубянский. Предварительные данные о каменноугольных отложениях юго-востока ЦЧО и пограничной полосы. Изв. Райгру ЦЧО, Воронеж, 1931, I.
2. О. А. Алекин. К вопросу о химической классификации природных вод. Тр. Научно-исслед. учрежден. Гидрометеослужбы, сер. IV, 1946, вып. 32.
3. В. А. Александров. Классификация минеральных вод. Гос. Центр. инст. курортолог. Основы курортологии, 1932, I.
4. А. М. Овчинников. Основные закономерности распространения минеральных вод на территории Советского Союза. Вопр. курортолог., 1939, № 5.
5. С. А. Щукарев. Попытка общего обзора грузинских вод с геохимической точки зрения. Тр. Гос. Центр. инст. курортолог., 1924, 5.
6. М. Г. Курлов. Классификация сибирских целебных минеральных вод. Изд. Физио-терап. инст. в Томске, 1928.
7. С. В. Брусевич. Гидрохимия среднего и южного Каспия. Изд. АН СССР, М.—Л., 1937.
8. В. А. Климовицкий, С. М. Шикеев. Природные лечебные богатства Куйбышевской области. Куйбышев, 1948.
9. А. А. Малиаиц. Микробиологическое исследование грунта Каспийского моря. Азнефтиздат, 1933.
10. А. Д. Пельш. О восстановлении сульфатов в воде Каспийского моря. Тр. Всесоюзн. Инст. галургии НИС НКТП, 1936, вып. 5.
11. В. А. Сулин. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. Гостоптехиздат, М.—Л., 1946
12. Е. Н. Гапон, Журн. общ. хим., 1933, № 3
13. К. К. Гедройц. Учение о поглотительной способности почв. Сельхозгиз, 1935.
14. А. В. Думанский. Учение о коллоидах. М., 1948.
15. Б. П. Никольский и В. И. Парамонова. Обменная способность и условия емкости обмена почв. Учен. зап. ЛГУ, 1945, № 79, вып. 7.
16. Д. А. Бирюков. Физиологическое действие белогорской минеральной воды на деятельность пищеварительного аппарата. Изд. Воронежск. курортн. треста, 1940.
17. А. Л. Ландау и А. А. Романова. Влияние минеральной воды «Белая Горка» на желудочную секрецию. Сб. работ Научно-исслед. инст. питания, Воронеж, 1933.
18. В. С. Нестеров. Минеральный источник «Белая Горка». Изд. Воронежск. мед. инст., 1948.
19. Курорты СССР. Изд. Министерства здравоохранения СССР, М., под ред. С. В. Курашева, И. Е. Хрисанфова, Л. Г. Гольдфая, 1951.

Воронежский Государственный
зоотехническо-ветеринарный институт

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

Н. В. ДЕНИСОВ

СХЕМА ПРОИСХОЖДЕНИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТЯНЬ-ШАНЯ

Большой экспериментальный материал по изучению термальных источников позволяет сделать некоторые предположения о их происхождении. В настоящее время большинство исследователей, отрицая полную ювенильность термальных вод, происхождение их связывает с атмосферными осадками и поверхностными водами.

Схема происхождения представляется следующей. Источником питания является вода атмосферного происхождения в виде осадков, а также образовавшаяся от таяния ледников и снежников. Задерживаясь на плотной поверхности земли, она образует реки, ручьи, озера (поверхностные воды), проникая в поверхностные рыхлые отложения, является источником питания холодных подземных (грунтовых) вод. Просачиваясь по щелям сильно трещиноватого горного массива и постепенно усваивая при опускании температуру вмещающих горных пород (в среднем 1° на 33 м), она создает своеобразное «месторождение минеральной воды».

Специфические для термальных вод физико-химические свойства обусловлены здесь условиями больших давлений, повышенной температуры и длительной циркуляции по трудно выщелачиваемым коренным породам.

Образовавшаяся вследствие сильной расчлененности рельефа большая амплитуда высот (порядка нескольких километров) предполагает наличие значительного гидростатического давления, благодаря которому и происходит выклинивание источников термальной воды.

Выход источников (область разгрузки) приурочен к наиболее пониженным частям рельефа (обычно глубокие долины рек) и связан с наличием локальных тектонических трещин.

Образование термальных, или трещинных, вод может идти несколькими путями. В одних случаях, попадая на обнаженную поверхность коренных пород, атмосферная вода непосредственно проникает внутрь их; в других случаях в коренные породы она попадает после циркуляции в почвенном покрове, т. е. являясь уже грунтовой водой, и т. д.

Таким образом, сложная картина формирования термальной воды предполагает глубокую связь ее с холодными поверхностными и подземными водами, что необходимо учитывать при выяснении как гидрогеологических, так и гидрохимических условий ее происхождения. Эта взаимосвязь рельефно выступает и при выклинивании термальных вод в виде минеральных источников. Проникая рыхлые четвертичные отложения, термальная вода, подмешиваясь к грунтовым водам, образует дериваты терм, физико-химические свойства которых значительно отличаются как от свойств холодных, так и глубинных термальных вод.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Приведенная выше схема происхождения объясняет в основном гидрогеологические условия образования термальной воды из атмосферных осадков, не затрагивая условий формирования солевого состава воды.

Целью нашей работы является попытка наметить схему формирования солевого состава термальных источников Тянь-Шаня, основываясь на фактическом материале, полученном нами за период 1946—1950 гг.

* * *

Рядом исследователей установлено, что атмосферные осадки обладают некоторой, хотя, как правило, и незначительной минерализацией, обусловленной определенными факторами. Но даже при незначительной минерализации общее количество солей, попадающих на поверхность земли вместе с осадками, достигает значительной величины. Так, например, по данным Кларка [1], их количество ежегодно достигает 2—20 т/км^2.

По наблюдениям Я. Витыня [2], содержание хлора и серного ангидрида в атмосферных осадках на территории СССР доходит, соответственно, до 20 и 33 мг/л. Но такие концентрации не являются предельными. В районе солончаковых почв или промышленных предприятий они могут быть значительно выше. Так, по данным Н. И. Усова [3], в районе нижнего Поволжья в 1 л атмосферных осадков содержится: натрия и калия 35 мг, кальция 25.5 мг, магния 39.9 мг, гидрокарбонатов 61 мг, хлора 36 5 мг и сульфатов 44 мг, что даст общую минерализацию выше 200 мг/л.

Соотношение же ионов определяет принадлежность их к классу сульфатных вод.

Кроме перечисленных выше широко распространенных в природных водах ингредиентов, атмосферные осадки содержат также и некоторые другие соединения: нитраты, нитриты, аммоний [4], кремний, алюминий, железо [5], бром, иод [6] и др.

Некоторые данные о минерализации атмосферных осадков приводят В. Ковда [7] и Буркер [8].

В. И. Вернадский [9] на основании большого количества анализов вычислил средний солевой состав атмосферных осадков. По его данным (табл. 1), основными ингредиентами солевого состава вод атмосферы являются хлориды, натрий, кальций и некоторые другие, часто встречающиеся в природных водах соединения. Их содержание достигает $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ вес. %. В меньших количествах (10^{-5}—10^{-6} вес. %), содержатся такие элементы, как иод, мышьяк, фосфор, железо и др. Средний сухой остаток составляет $3{,}4 \cdot 10^{-3}$ вес. %.

Таблица 1

Элемент	Вес. %	Элемент	Вес. %
Cl	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$—$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	H	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$—$4{,}0 \cdot 10^{-6}$
Na	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$—$7{,}9 \cdot 10$	Mg	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$—$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
O	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$—$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	Ar	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$—$7{,}5 \cdot 10^{-5}$
N	$9{,}0 \cdot 10^{-3}$—$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	P	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$—$3{,}2 \cdot 10^{-6}$
Ca	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$—$6{,}0 \cdot 10^{-5}$	Fe	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$—$2{,}1 \cdot 10^{-7}$
S	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$—$5{,}4 \cdot 10^{-7}$	J	$7{,}9 \cdot 10^{-6}$—$9{,}1 \cdot 10^{-9}$
C	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$—$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	As	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$—0

Сухой остаток $3{,}4 \cdot 10^{-3}$.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Для выяснения характера и степени минерализации атмосферных осадков в районах распространения термальных источников нами был произведен анализ снеговой воды, собранной в районе г. Фрунзе. Само собой разумеется, что солевой состав атмосферных осадков долины не может полно характеризовать минерализацию осадков высокогорья, являющихся источником питания поверхностных и подземных вод.

С учетом запыленности воздуха города снеговая вода была собрана после трехдневного непрерывного снегопада, чередующегося с дождем, т. е. после того как воздух был значительно очищен. Это дает нам право говорить о некотором приближении состава собранной снеговой воды к атмосферным осадкам, выпадающим в высокогорье.

Результаты анализа приводим в табл. 2.

Таблица 2

	мг/л	мг-экв.		мг/л	мг-экв.
$Na^{\cdot}(K^{\cdot})$	2,3	0,10	Общая щелочность .	—	0,46
$Ca^{\cdot\cdot}$	8,5	0,42	$SO_4^{\cdot\cdot}$	1,6	0,03
$Mg^{\cdot\cdot}$	0,4	0,03	$Cl^{\cdot}$	2,0	0,06
NH_4	Нет	—	$NO_3^{\cdot}$	Нет	—
Сухой остаток . . .	30,2	—	$NO_2^{\cdot}$	Нет	—
SiO_2	2,0	—	Полуторные окислы	Следы	—
			pH	6,8	—

Как видно из данных табл. 2, минерализация собранной нами снеговой воды незначительна (30.2 мг/л) и обусловлена в основном гидрокарбонатами кальция и натрия. Принадлежность снеговой воды к классу гидрокарбонатных вод предопределяется сопоставлением ионов:

$$\begin{array}{l|l} Ca\ 0{,}42 & 0{,}46\ HCO_3 \\ Mg\ 0{,}03 & \\ Na\ 0{,}10 & \\ & 0{,}03\ SO_4 \\ & 0{,}06\ Cl \end{array}$$

Некоторой минерализацией обладает и талая вода ледников, представляющая собой некогда закристаллизовавшуюся атмосферную воду.

Так, талая вода ледника Чон-Барток (верховье р. Иссык-Ата) содержит в своем составе до 50 мг/л растворенных солей, комбинация которых дает воду, принадлежащую хлоридному классу:

$$\begin{array}{l|l} Ca & HCO_3 \\ & SO_4 \\ Mg & Cl \\ Na & \end{array}$$

Характерным является то, что сумма эквивалентов гидрокарбонатных и сульфатных ионов здесь полностью уравновешивается кальцием, а ионы — хлор-магнием и щелочными металлами.

Это еще раз подтверждает то, что первая стадия формирования солевого состава воды происходит в атмосферных условиях, вследствие чего вода атмосферных осадков, попадая на земную поверхность, является по существу уже минерализованной.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Если незначительная минерализация атмосферных осадков не имеет существенного значения в формировании соленых вод, то в случае слабо минерализованных терм ее значение игнорировать нельзя. Так, минерализация талой воды ледника Чон-Барток составляет около 30% от общей минерализации термальных источников Иссык-Ата и 40% — от источников Курманты.

Следует еще указать и на то, что минерализация атмосферных осадков, обусловленная целым рядом причин, приводит к образованию вод, отличных как по величине общей минерализации, так и по принадлежности к различным классам.

Вторая стадия формирования солевого состава воды происходит на поверхности земли. Уже минерализованная вода атмосферных осадков, попадая на земную поверхность (реки, ручья, озера), обогащается минеральным составом за счет выщелачивания дренируемых пород. Таким образом, вторая стадия формирования зависит как от геологической обстановки, так и от первоначального солевого состава воды.

В табл. 3 приводим результаты анализа воды некоторых рек изучаемого района, проведенные нами в период 1948—1949 гг.

Таблица 3

	Шарикатма		Иссык-Ата		Ак-Сай		Тон		Кара-Су	
	мг/л	мг-экв.	мг/л	мг-экв.	мг/л	мг-экв.	мг/л	мг-экв.	мг/л	мг-экв.
$Na^{\cdot}(K^{\cdot})$	6,4	0,28	0,7	0,03	7,1	0,31	6,9	0,30	10,3	0,45
$Ca^{\cdot\cdot}$	23,0	1,15	25,1	1,25	54,7	2,73	47,4	2,36	56,9	2,84
$Mg^{\cdot\cdot}$	1,4	0,12	3,2	0,26	11,7	0,96	7,0	0,58	10,7	0,88
$NH_4^{\cdot}$	Нет	—	Нет	—	Нет	—	Нет	—	Нет	—
$HCO_3^{\prime}$	61,6	1,00	58,7	0,96	203,1	3,33	172,6	2,83	197,0	3,23
$SO_4^{\prime\prime}$	20,4	0,42	22,0	0,46	20,3	0,42	9,8	0,20	25,5	0,53
$Cl^{\prime}$	4,7	0,13	4,2	0,12	9,0	0,25	7,6	0,21	14,4	0,41
$NO_3^{\prime}$	Нет	—	Нет	—	Нет	—	Нет	—	Нет	—
$NO_2^{\prime}$	Нет	—	Нет	—	Нет	—	Нет	—	Нет	—
Сухой остаток	93,0	—	91,7	—	217,4	—	178,4	—	233,7	—
SiO_2	7,2	—	7,6	—	12,1	—	10,2	—	13,4	—
Полуторные окислы	0,2	—	0,4	—	2,9	—	2,3	—	3,0	—
Температура	5,8°		4,7		6,0		5,3		6,2	
pH	7,2		7,2		7,4		7,2		7,4	
Класс воды	Сульфатная		Сульфатно-хлоридная		Гидрокарбонатно-сульфатная		Гидрокарбонатная		Гидрокарбонатно-хлоридная	

Характерной особенностью воды рек (поверхностные воды) является формирование солевого состава за счет выщелачивания трудно растворимых солей, в результате чего вода обогащается в основном гидрокарбонатами и сульфатами щелочноземельных металлов. Хлориды щелочей, вследствие большой промытости пород, находятся в ней в весьма небольших количествах. За счет выщелачивания гранитоидных пород в воде появляется некоторое количество кремневой кислоты. Все это приводит к росту общей минерализации, которая в воде некоторых рек приближается по своей величине к минерализации термальных источников (например реки Ак-Сай и Кара-Су).

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Разнообразие геологических условий приводит к формированию поверхностных вод, принадлежащих к самым разнообразным классам. Так, воды рек (табл. 3) относятся к пяти классам. При этом вода большинства рек относится к классам гидрокарбонатных и гидрокарбонатно-сульфатных вод. К этим же выводам приводит и обзор анализов воды рек Киргизии, приводимых О. А. Алекиным [10].

Третья стадия формирования солевого состава наступает уже в подземных условиях при циркуляции воды в рыхлых отложениях. Она приводит к образованию холодных грунтовых вод.

Здесь, как и в случае поверхностных вод, вследствие большой промытости пород (зона активного водообмена) выщелачивание в условиях глубоко расчлененного рельефа затруднено и обусловлено в основном растворением трудно растворимых солей. В результате этого дальнейшее увеличение минерализации воды идет в основном опять-таки за счет растворения сульфатов и гидрокарбонатов кальция и магния, однако их содержание не достигает предела насыщения.

Анализ литературных данных, а также и наших исследований грунтовых вод показывает, что в третьей стадии формирования вода в основном характеризуется присутствием гидрокарбонатов и сульфатов кальция и магния. Наряду с этим значительно увеличивается содержание ионов натрия, хлоридов и кремнекислоты.

Одновременно с ростом концентрации сульфатов и гидрокарбонатов щелочноземельных металлов несколько увеличивается содержание кремневой кислоты и полуторных окислов. Содержание щелочных металлов меняется незначительно. Реакция воды становится слабо щелочной (pH достигает величины 7,4). Значительно увеличивается общая минерализация. Для примера результаты анализа некоторых грунтовых вод данного района приводим в табл. 4.

Таблица 4

	Анализ № 1		Анализ № 2		Анализ № 3	
	мг/л	мг-экв.	мг/л	мг-экв.	мг/л	мг-экв.
$Na^{\cdot}(K^{\cdot})$	12,2	0,53	15,4	0,67	28,5	1,24
$Ca^{\cdot\cdot}$	45,5	2,27	32,4	1,62	62,9	3,14
$Mg^{\cdot\cdot}$	4,6	0,38	4,6	0,38	10,7	0,88
$HCO_3^{\prime}$	158,3	2,59	110,3	1,81	200,1	3,28
$SO_4^{\prime\prime}$	9,5	0,20	27,5	0,57	44,7	0,93
$Cl^{\prime}$	13,9	0,39	10,2	0,29	37,0	1,04
Сухой остаток	179,4	—	154,2	—	300,7	—
SiO_2	15,2	—	9,6	—	11,0	—
Полуторные окислы	0,8	—	0,8	—	1,7	—
pH	7,2	—	7,4	—	7,4	—
Температура	8,1	—	10,4	—	18,0	—

Сопоставление минерализации поверхностных и грунтовых (подземных) вод показывает, что переход от второй к третьей стадии формирования сопровождается дальнейшим ростом минерализации. Однако, если при переходе воды от первой ко второй стадии изменение общей минерализации (от десятков до сотен миллиграммов) было выражено очень ярко, то в этом случае изменение ее не является характерным. Минерализация здесь, если не считать вод соленосных свит, изменяется незначительно.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Целый ряд грунтовых вод обладает минерализацией даже меньшей, чем воды рек. Наиболее характерным для третьей стадии формирования является изменение соотношений ингредиентов в сторону увеличения содержания ионов щелочных металлов, хлоридов, сульфатов и кремневой кислоты. Несколько повышается температура и pH воды.

Чрезвычайно характерным является и принадлежность абсолютного большинства пресных грунтовых вод к одному гидрокарбонатно-сульфатному классу.

Четвертая стадия формирования солевого состава наступает при длительной циркуляции воды на значительных глубинах в недрах коренных массивов. Условия циркуляции воды здесь характеризуются повышенной температурой, давлением и длительным контактом с трудно выщелачиваемыми породами, содержащими в себе большое количество кремния. Все это накладывает специфический, свойственный четвертой стадии формирования, отпечаток.

Вода усваивает температуру вмещающих пород, значительно обогащается кремнекислотой. Появляется некоторое количество сульфидов, величина pH возрастает до 9,3.

Сопоставление солевого состава термальных вод с холодными грунтовыми водами показывает, что при переходе из третьей в четвертую стадию формирования дальнейшего роста общей минерализации, как правило, не наблюдается, зато более рельефно, чем в третьей стадии, выступают процессы метаморфизации, влекущие за собой изменение соотношений ионов. Так, в результате обменной адсорбции между водой и породой увеличивается отношение $\frac{Na}{Ca(Mg)}$, что связано с уменьшением содержания кальция (магния) и одновременным увеличением содержания натрия:

$$Ca^{\cdot\cdot} + Na_2[\text{порода}] \rightarrow Ca[\text{порода}] + 2Na^{\cdot};$$
$$Mg^{\cdot\cdot} + Na_2[\text{порода}] \rightarrow Mg[\text{порода}] + 2Na^{\cdot}.$$

Здесь в качестве адсорбента выступает коллоидный комплекс вмещающих подземные воды горных пород.

Интенсивно идет процесс взаимодействия гидроспликатов с ионами щелочноземельных металлов, в результате чего из раствора выводятся их трудно растворимые силикаты.

$$Ca^{\cdot\cdot} + 2HSiO_3' \rightarrow Ca(HSiO_3)_2 \rightarrow CaSiO_3 \downarrow$$
$$Mg^{\cdot\cdot} + 2HSiO_3' \rightarrow Mg(HSiO_3)_2 \rightarrow MgSiO_3 \downarrow.$$

Характер изменяемости солевого состава воды в различных стадиях формирования легко прослеживается при сравнении содержания некоторых ингредиентов в различных водах.

На рис. 1—7 приводим зависимость изменения содержания отдельных ингредиентов от температуры воды. Графики построены следующим образом. По оси абсцисс отложено содержание отдельных ингредиентов в миллиграмм-эквивалент процентах (для кремневой кислоты в мг/л), а по оси ординат — температура воды.

На рис. 1 показана зависимость содержания кремневой кислоты от температуры воды. Все точки ориентированы вдоль прямой, направленной под некоторым углом к оси абсцисс. Точки, соответствующие наиболее холодным (атмосферным) водам (снег, ледник), расположены у начала координат, что отвечает наименьшему содержанию кремнекислоты.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

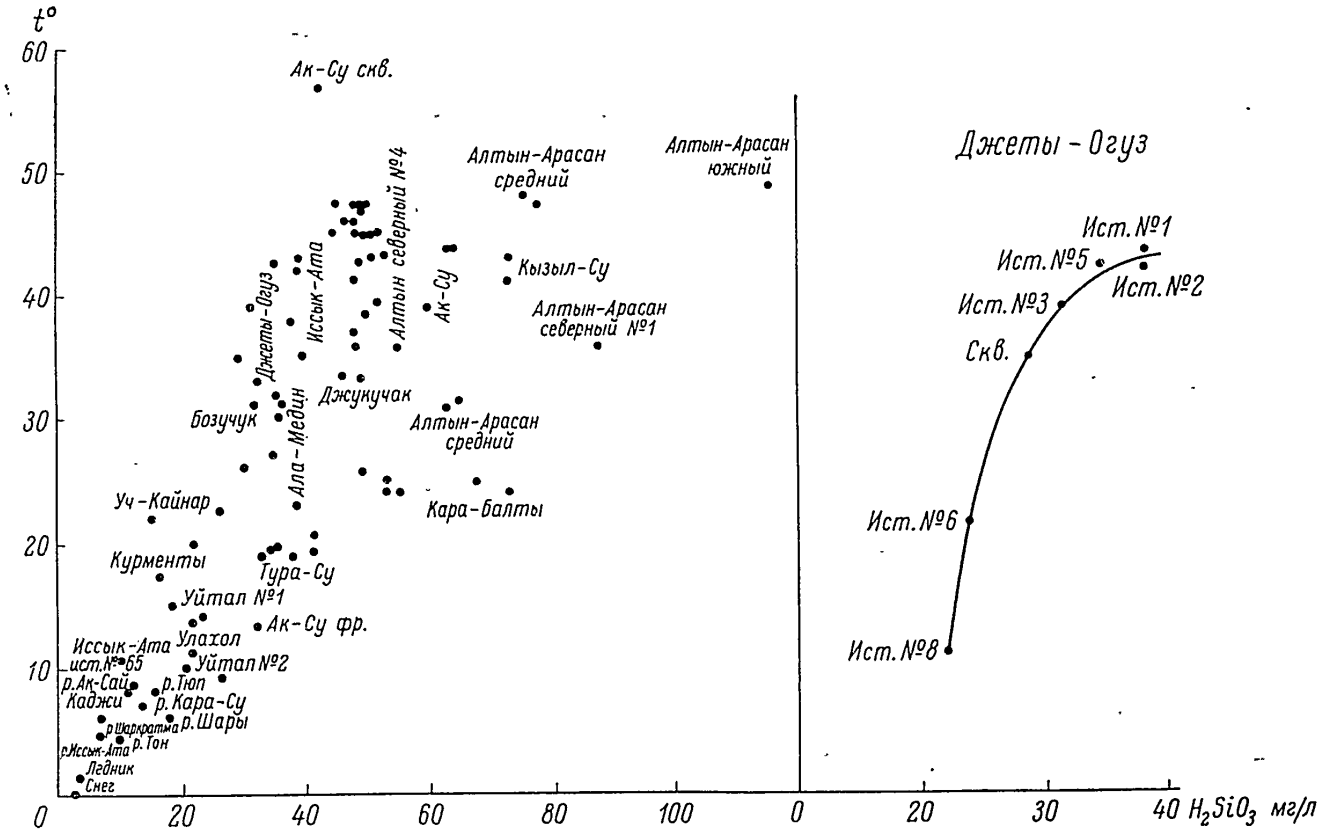

Рис. 1. Содержание H_2SiO_3 в источниках Тянь-Шаня в зависимости от их температуры.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8
Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

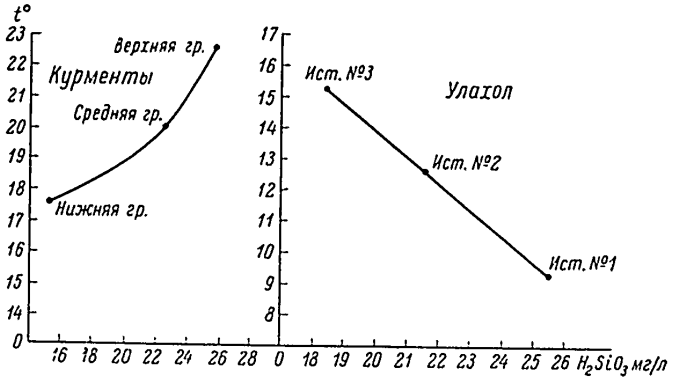

Рис. 2. Содержание H_2SiO_3 в источниках Тянь-Шаня — Курменты и Улахол — в зависимости от их температуры.

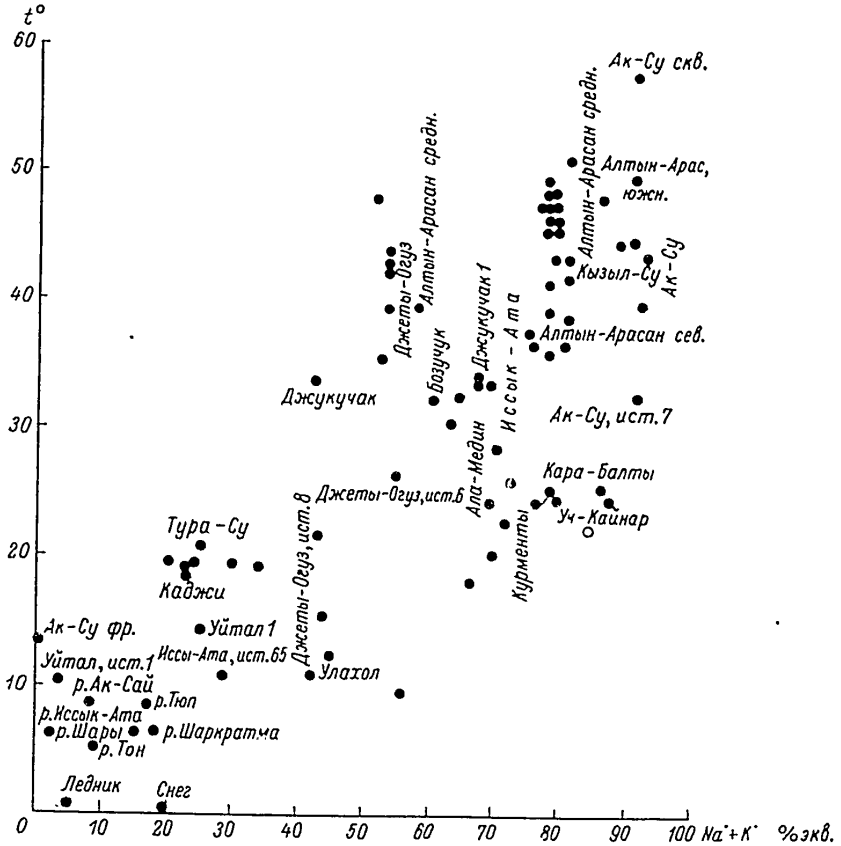

Рис. 3. Содержание $Na^+ + K^+$ в источниках Тянь-Шаня в зависимости от их температуры.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

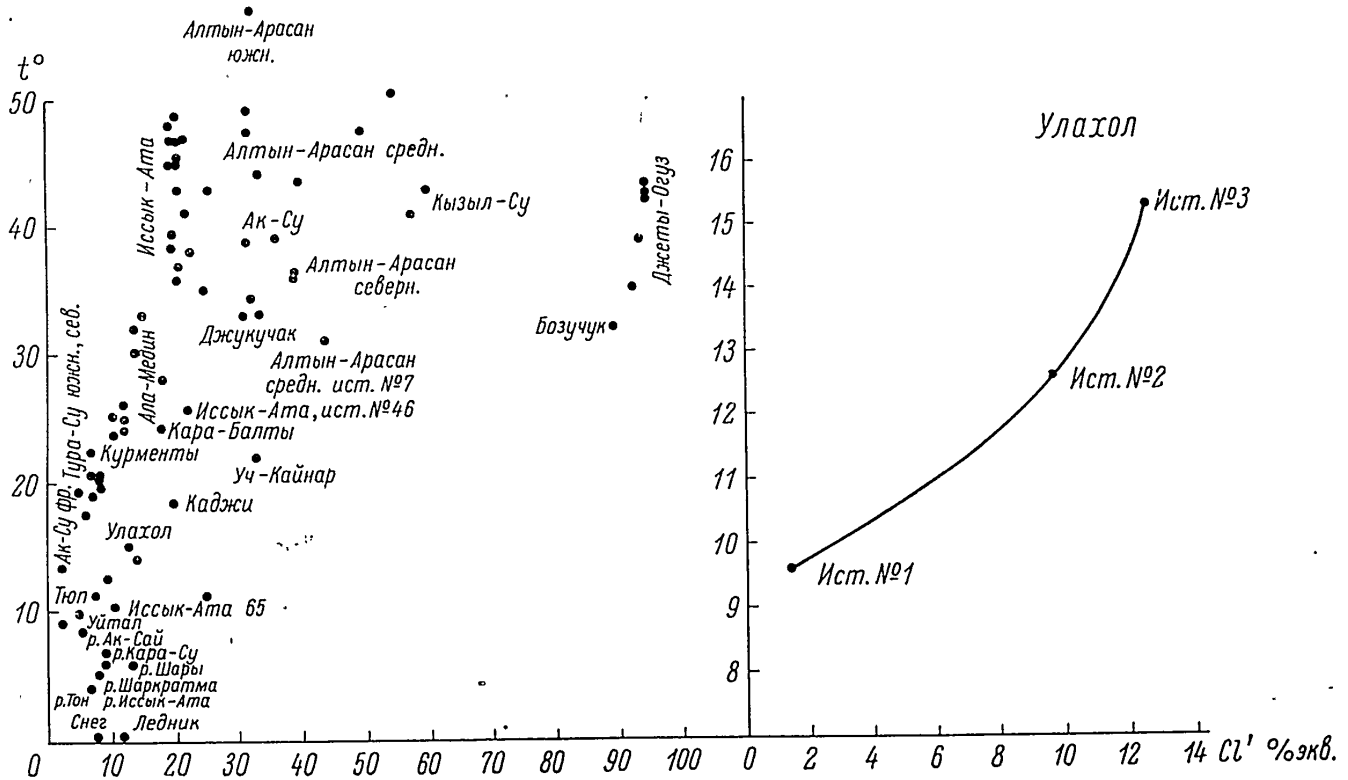

Рис. 4. Содержание Cl′ в источниках Тянь-Шаня в зависимости от их температуры.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8
Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Наоборот, высокотемпературные воды, как, например, типичные термы, обладают наибольшим содержанием кремнекислоты.

Эта закономерность хорошо прослеживается и на отдельных источниках некоторых месторождений. Так, например, на курорте Джеты-Огуз наименьшим содержанием кремнекислоты обладает холодный источник № 8, а наибольшим — наиболее горячие термы №№ 1, 2, 5.

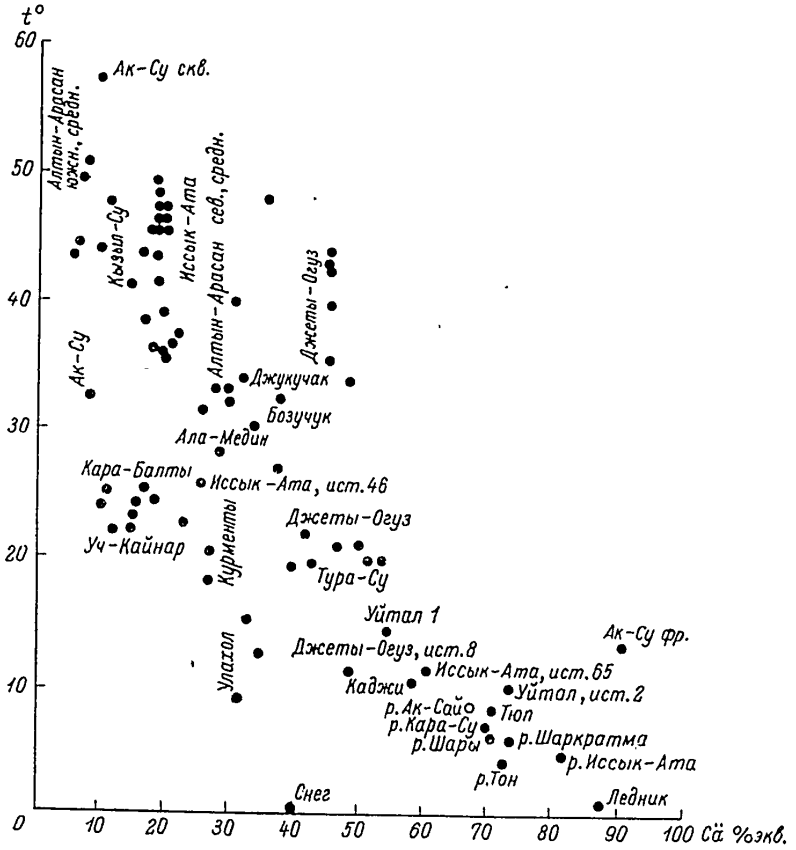

Рис. 5. Содержание $Ca^{"}$ в источниках Тянь-Шаня в зависимости от их температуры.

Источники № 3 и № 6, а также вода буровой скважины, обладающие промежуточными температурами, располагаются между этими крайними положениями, образуя вначале круто поднимающуюся кривую, которая затем стремится к некоторому пределу. Аналогичная зависимость получается и для источников Курменты (рис. 2).

В холодных водах, в данном случае для источников Улахол, наблюдается обратная зависимость. Здесь с увеличением температуры общее содержание кремнекислоты уменьшается.

Зависимость между содержанием ионов щелочных металлов и температурой воды приводим на рис. 3. Здесь, как и в случае кремневой кислоты, с увеличением температуры их общее содержание увеличивается. Примерно то же наблюдается и для хлоридов (рис. 4). Однако в этом случае

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

эта зависимость выражена слабо и рельефно выступает только для отдельных месторождений (например для источников Улахол).

Совершенно противоположная картина наблюдается для ионов кальция (рис. 5) и гидрокарбонатов (рис. 6), а именно: по мере роста температуры воды происходит непрерывное уменьшение их содержания. Для сульфатов, как это видно из рис. 7, почти никакой зависимости не наблюдается.

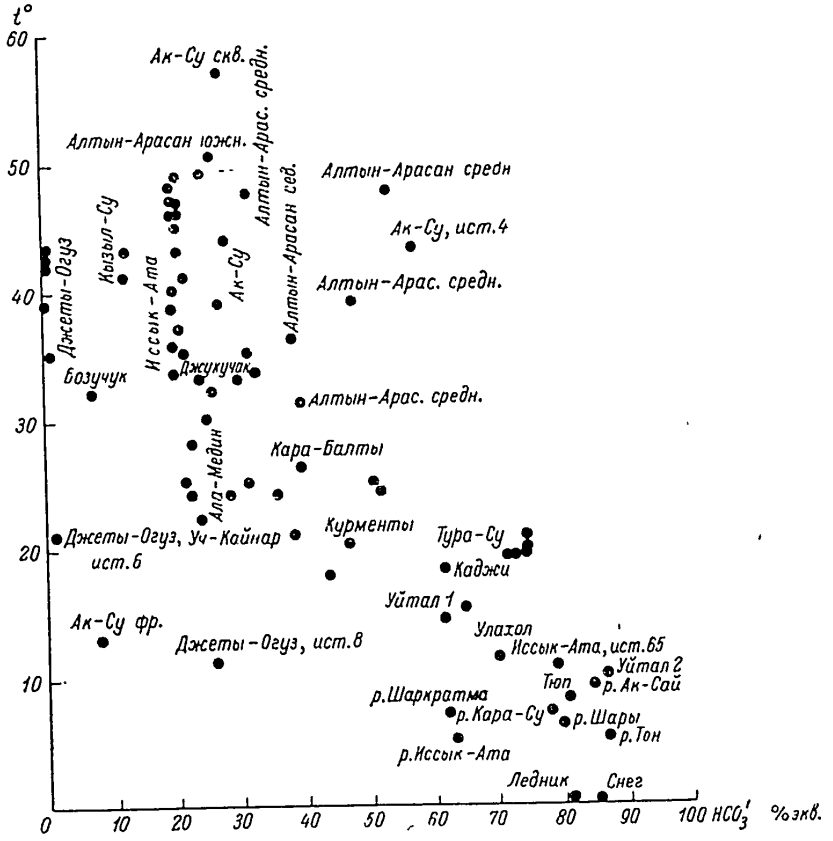

Рис. 6. Содержание HCO_3' в источниках Тянь-Шаня в зависимости от их температуры.

Приведенные данные достаточно полно характеризуют постепенное изменение солевого состава воды в различных стадиях.

Переходим к описанию некоторых других особенностей изучаемых вод.

Несмотря на то что породы, слагающие район, вероятно, содержат почти все элементы периодической таблицы, хотя бы даже и в незначительных количествах, термальные источники ими крайне бедны. Это находится в прямой зависимости от физико-химических свойств самой термальной воды.

Так, наличие значительных количеств хлоридов исключает присутствие таких элементов, как серебро ($[Ag^+][Cl^-] = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$), ртуть

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

$([Hg_2^{\cdot}]\,[2Cl']=6\cdot 10^{-19})$ и др., вследствие образования выпадающих из раствора трудно растворимых осадков.

Наличие сульфатов и карбонатов ограничивает обогащение воды барием $([Ba^{\cdot\cdot}]\,[SO_4'']=1{,}0\cdot 10^{-10})$, свинцом $([Pb^{\cdot\cdot}]\,[SO_4'']=2{,}2\cdot 10^{-8})$ и некоторыми другими элементами.

Особенно большое значение имеет щелочная реакция среды, обусловленная наличием некоторого количества гидроксильных ионов.

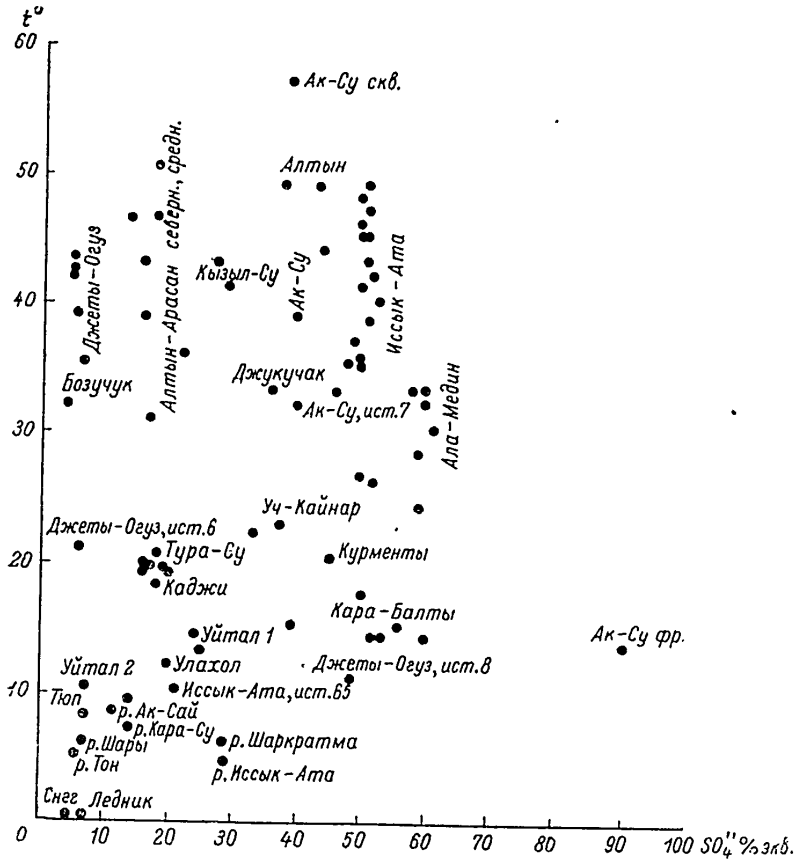

Рис. 7. Содержание SO_4'' в источниках Тянь-Шаня в зависимости от их температуры.

Взаимодействуя с оказавшимися при выщелачивании пород элементами, гидроксильные ионы образуют трудно растворимые гидроокиси с рядом металлов.

Следовательно, вполне естественным является их отсутствие или незначительное содержание в воде термальных источников, pH которых достигает 9,3.

В водах, содержащих сероводород, образуются его чрезвычайно трудно растворимые соединения. Произведение растворимости подавляющего большинства сульфидов тяжелых металлов настолько мало, что

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

можно говорить об их полной практической нерастворимости. Сравнивая значение произведения растворимости карбонатов, сульфатов, хлоридов, гидроокисей и сульфидов тяжелых металлов, следует принять, что главным фактором, лимитирующим их содержание в термах, является сероводород.

Однако несмотря на практическую нерастворимость сульфидов в некоторых термах обнаруживается присутствие незначительных количеств железа и марганца. Для объяснения этого явления необходимо принять возможность существования их небольших количеств в коллоидном состоянии.

Отсутствие сульфидов в поверхностных и холодных подземных водах указывает на то, что их образование происходит в четвертой стадии формирования, именно в глубинных условиях.

Сульфиды содержатся только в типичных термах, обладающих наиболее повышенной температурой и генетически связанных с коренными породами. Так, максимальное количество общего сероводорода (7 мг/л) для терм всей Киргизии определено в источнике Алтын-Арасан южный с температурой 49,1°, вытекающем непосредственно из коренных пород.

В несколько меньших количествах содержат сероводород высокотемпературные источники Алтын-Арасан средний, Джеты-Огуз, Кызыл-Су и др. Наоборот, источники с более низкой температурой (Улахол, Уч-Кайнер, Какра-Балты и др.) сероводорода не содержат совершенно (исключение составляют субтермальные источники Джукучак, выход которых приурочен к трещинам в коренных породах).

Следует предположить, что в этих источниках первичный сероводород был потерян в процессе циркуляции воды в рыхлых четвертичных отложениях при выходе ее на земную поверхность.

Последняя, пятая, стадия формирования солевого состава минеральной воды наступает при подъеме воды с глубин к поверхности земли. Выходя из локальных трещин в коренных породах, глубинная вода дренирует рыхлые четвертичные отложения, пропитанные холодными грунтовыми водами. При смешении с ними температура ее понижается, изменяется ионный состав.

Одновременно с этим в связи с уменьшением давления происходит разделение ранее гомогенного раствора и выделение газовой фазы. Если в случае наличия хорошего каптажа газовые струи выходят вместе с водой из источника, то в рыхлых наносах газ, как правило, теряется (источники Кара-Балты, Курменты и др.).

Изменение химического состава и свойств глубинной термальной воды находится в прямой зависимости от свойств и количества подмешивающейся грунтовой воды. Сопоставляя общую минерализацию грунтовой и термальной воды, следует отметить два крайних наблюдаемых типа их смешения:

1) минерализация грунтовой воды больше минерализации термы, в результате чего минерализация второй при смешении возрастает;

2) минерализация грунтовой воды меньше минерализации термы, в результате чего минерализация последней при смешении уменьшается.

Типичными представителями первой группы являются источники Кара-Балты, второй — Джеты-Огуз.

Значительное разбавление источников курорта Джеты-Огуз приводит не только к уменьшению общей минерализации, но и к изменению соотношений ионов, в результате чего разбавленный холодный источник № 8 относится к классу сульфатных вод

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

$$\begin{array}{r|l} Ca & HCO_3 \\ & SO_4 \\ Mg & \\ Na+K & \\ & Cl \end{array}$$

в то время как остальные принадлежат к хлоридному классу:

$$\begin{array}{r|l} Ca & HCO_3 \\ & SO_4 \\ & Cl \\ Mg & \\ Na+K & \end{array}$$

Глубокая метаморфизация при разбавлении отмечена и для источников Тура-Су. Источники северной группы и источник № 3 южной группы относятся к классу гидрокарбонатно-сульфатных вод

$$\begin{array}{r|l} Ca & HCO_3 \\ Mg & \\ & SO_4 \\ Na+K & \\ & Cl \end{array}$$

а генетически связанные с ними источники № 2 и № 5 южной группы относятся к гидрокарбонатным водам

$$\begin{array}{r|l} Ca & HCO_3 \\ Mg & \\ Na+K & \\ & SO_4 \\ & Cl \end{array}$$

Как уже было сказано, в четвертой стадии формирования наличие растворимых силикатов лимитирует содержание кальция, дозволенная концентрация которого определяется произведением растворимости

$$[Ca^{\cdot\cdot}][SiO_3^{''}]=L_p,$$

из которого следует, что содержание кальция может быть около 3,5 мг/л.

Однако вода целого ряда источников при выходе на дневную поверхность содержит кальций в гораздо больших количествах. При этом подмечено, что в наиболее горячих и хорошо каптированных (искусственно или естественно) источниках содержание кальция меньше, чем в холодных, выходящих из рыхлых отложений.

Для первой группы наиболее характерны кроме Алтын-Арасан южного источники курорта Ак-Су, содержание кальция в которых колеблется в пределах 5—10 %экв., и некоторые другие.

Для второй группы показательны источники Уйтал, Тура-Су, Бузучук и другие, в которых содержание кальция составляет уже 30—74 %экв. Это говорит об обратном ходе процесса минерализации. Если при опускании воды содержание кальция все время уменьшалось, то по мере подъема ее из глубины к поверхности земли его содержание все время возрастает. Такое обогащение воды кальцием возможно как за счет выщелачивания карбонатных пород, так и за счет внесения его разбавляющими холодными водами.

Непременным условием обогащения кальцием является отсутствие активных форм кремнекислоты, а именно — силикатных и гидросиликат-

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

ных ионов. Присутствующая в воде свободная кремнекислота, хотя и незначительно, диссоциирует:

$$\left.\begin{aligned} H_2SiO_3 &\rightleftarrows H^{\cdot} + HSiO_3' \\ HSiO_3' &\rightleftarrows H^{\cdot} + SiO_3'' \end{aligned}\right\}$$

Однако эту диссоциацию всецело подавляет угольная кислота, внесенная подмешивающимися холодными водами:

$$SiO_3'' + H_2CO_3 \rightarrow HSiO_3' + HCO_3'$$
$$HSiO_3' + H_2CO_3 \rightarrow H_2SiO_3 + HCO_3',$$

создавая, таким образом, условия, исключающие возможность осаждения силиката кальция. Все это в равной степени относится и к магнию.

Отсутствие солей аммония, а также анионов азотной и азотистой кислот в подавляющем большинстве термальных источников указывает на то, что эти ингредиенты для терм не характерны, их появление в воде следует отнести за счет биохимических процессов, происходящих в поверхностных слоях земли, что подтверждается результатами анализа воды.

Соединения азота (NO_2', NO_3', $NH_4^{\cdot}$) обнаружены только в некоторых источниках, выходящих в заболоченных местах, в количествах, которые можно характеризовать как следы.

Приведенная выше схема формирования солевого состава термальных источников Тянь-Шаня является лишь приближенной, требующей дальнейшей доработки и конкретизации. Однако она и сейчас вскрывает глубокую взаимосвязь термальной воды с подземными, поверхностными и атмосферными водами, а также и с окружающими ее породами.

ВЫВОДЫ

1. На основании фактического материала приведена принципиальная схема формирования солевого состава термальных источников Тянь-Шаня.

2. Схема предусматривает последовательное изменение физико-химических свойств воды при ее постепенном движении сверху вниз, начиная от атмосферы и кончая недрами земли.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. W. Clarke. The Date of Geochemistry. Washington, 1924.
2. Я. Витынь. Количества Cl' и SO_3, поступающих в почву с атмосферными осадками. Журн. опытн. агроном., 1911, кн. 1, стр 20—32.
3. О. А. Алекин. Общая гидрохимия. Гидрометеоиздат, Л., 1948.
4. F. T. Schutt. Stiskstoffverbindungen in Regenwasser und Schnee. Chém.—techn. Repertorium, Annales agronomiques, 1911, № 6.
5. G. Bertrand, Comptes rendus, 1943, CCLXVI, p. 701—704.
6. Л. С. Селиванов. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1946, VIII.
7. В. А. Ковда. Происхождение и режим засоленных почв. М.—Л , 1946.
8. Е. С. Бурксер и Н. К. Федорова Опыт исследования химического состава атмосферных вод Гидрохим. матер , 1949, XVI, стр. 107
9. В. И Вернадский История минералов земной коры. История природных вод, 1934, ч. 1, вып. 2.
10. О. А. Алекин. Гидрохимия рек СССР, ч. 3. Тр. Гос. Гидролог. инст., 1949, вып. 15 (69), стр. 73.

Химический институт
Киргизского филиала Академии Наук СССР,
г. Фрунзе

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

С. З. САЙДАКОВСКИЙ, В. Г. ТКАЧУК и С. М. ЦВИК

ОБ УСЛОВИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ХЛОРИДНО-НАТРИЕВО-КАЛЬЦИЕВОГО ТИПА

В проблеме формирования подземных вод, этой наиболее актуальной проблеме современной гидрогеологии, значительное место принадлежит вопросу о путях образования химического состава вод отдельных водоносных горизонтов. Этот вопрос не только теоретический; он постоянно возникает и имеет достаточно большое практическое значение при гидрогеологических исследованиях, проводимых в связи с самыми разнообразными задачами.

В настоящее время можно считать общепризнанным, что процесс формирования химического состава подземных вод совершается в обстановке весьма сложного взаимодействия между водой и породами, по трещинам и порам которых циркулирует эта вода, газовой оболочкой земли и деятельностью живых организмов.

Формирование химического состава подземных вод естественно протекает по-разному, в зависимости от того, каким химическим составом обладала вода в начале этого процесса. Если вода какого-либо водоносного горизонта имеет инфильтрационное происхождение, образовалась за счет непосредственного просачивания в породы пресных атмосферных вод, путь формирования ее химического облика будет один. Если воды какого-либо горизонта начали свою геологическую историю в качестве соленых морских сингенетичных или эпигенетичных вод, очевидно, что дальнейшее преобразование их химического состава должно носить совершенно иной характер.

Во всех случаях весьма важными остаются процессы взаимодействия между водой и вмещающими ее породами, выражающиеся а) в растворении водой солей, содержащихся в породе, б) в гидролитическом разложении минералов и обогащении таким образом минеральной составляющей воды, в) в обменных реакциях между катионами воды и катионами поглощающего комплекса пород и г) в выпадении солей из воды в условиях предельного их растворения.

Современные представления о путях формирования химического состава подземных вод уже сейчас позволяют на основании данных о химическом составе этих вод делать определенные выводы и заключения об условиях их циркуляции, интенсивности водообмена с поверхностью, а также о характере пород, по которым они циркулируют.

Так, например, встречая в породах слабо минерализованные воды гидрокарбонатно-кальциевого типа, мы с полной уверенностью считаем, что такой минеральный состав вод может образоваться при непосредственном выщелачивании пород, в условиях достаточно интенсивной циркуляции

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

вод и облегченного водообмена с поверхностью. Такие воды, как правило, циркулируют в верхних горизонтах разреза пород. С другой стороны, обнаруживая, обычно на значительных глубинах от поверхности, хлоридно-натриевые или хлоридно-натриево-кальциевые высокоминерализованные воды или рассолы, мы говорим, что эти воды находятся в условиях затрудненного водообмена с поверхностью, где циркуляция вод совершается крайне медленно или практически отсутствует. При наличии в разрезе пород соленосных отложений или хорошо растворимых солей (например хлор-натриевых) мы связываем образование хлоридно-натриевых рассолов с выщелачиванием подземными водами этих солей.

Однако если общую направленность процессов, в результате которых воды различных водоносных горизонтов приобретают тот или иной химический облик, можно считать в настоящее время уже установленной, то в отношении того, как протекают эти процессы в отдельных конкретных условиях, еще остается много неясного. Особенно справедливо это в отношении формирования химического состава глубинных вод.

Одним из таких еще не решенных вопросов является природа образования хлоридно-натриево-кальциевых высокоминерализованных вод. Как известно, подземные воды закрытых гидрогеологических структур на достаточно значительных глубинах от поверхности почти повсеместно характеризуются таким химическим составом.

Хлоридно-натриево-кальциевые воды весьма часто являются спутниками нефтяных залежей. В этих случаях вопрос об условиях формирования вод подобного типа приобретает большую практическую важность. Этим объясняется значительный интерес различных исследователей к данному вопросу.

Сотрудники Отдела гидрогеологии Института геологии полезных ископаемых АН УССР, занимаясь изучением подземных вод Карпатской нефте-газоносной провинции, встретили в этом районе хлоридно-натриево-кальциевые воды в самых разнообразных условиях; воды такого типа были установлены не только на больших, но и на весьма незначительных (менее 100 м) глубинах от поверхности, в породах различного литологического состава, с большим и весьма незначительным содержанием брома и т. п.

Это заставило нас провести ряд полевых и лабораторных исследований для выяснения возможной природы образования вод такого типа. Результаты этих исследований и составляют содержание настоящей статьи.

НЕКОТОРЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ВОД ХЛОРИДНО-НАТРИЕВО-КАЛЬЦИЕВОГО ТИПА

Хлориды кальция и магния, как известно, встречаются среди осадочных отложений крайне редко; иногда они присутствуют в очень небольших количествах в месторождениях каменной соли. Хлорид магния еще известен в значительных количествах в водах океанов. Что же касается хлоридов кальция, то в природных условиях они встречаются почти исключительно как составной компонент в минеральном составе подземных вод и, в частности, глубоких вод нефтяных месторождений.

Вопрос о происхождении хлоридно-натриево-кальциевых вод до настоящего времени не может считаться окончательно решенным, хотя попытки его разрешения достаточно многочисленны. Некоторые исследователи в прежнее время выдвигали гипотезу ювенильного их происхо-

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

ждения, относя образование хлор-кальциевых вод за счет эманаций основной магмы, дающих в фазу сольфатарной деятельности не только свободный хлор и хлористоводородную кислоту, но и хлориды кальция и магния.

В американской литературе ряд авторов считал хлор-кальциевые воды погребенными водами древних морей, в которых имелось значительное содержание хлоридов кальция. Возражением против этой теории являются хлор-кальциевые воды нефтяных месторождений, приуроченные к отложениям третичного возраста, т. е. откладывавшиеся в морях, безусловно близких по своему составу к современным.

Одной из наиболее вероятных теорий образования хлоридно-натриево-кальциевых вод является теория их появления в результате реакций катионного обмена между водами и поглощающим комплексом водовмещающих пород. Так, кальций и магний являются наиболее распространенными компонентами в поглощающем комплексе глинистых отложений. При взаимодействии с этими породами природных растворов хлористого натрия последний вытесняет магний и кальций из поглощающего комплекса пород и в растворе должны появиться хлориды магния и кальция.

Такую точку зрения на природу хлоридно-натриево-кальциевых вод разделяют многие советские авторы (А. Н. Бунеев [1], В. А. Сулин [2], А. М. Овчинников [3], и др.). А. Н. Бунеев [1] считает, что во время трансгрессий моря взаимодействие морской воды с приносимым в нее глинистым материалом, имеющим в своем поглощающем комплексе ионы кальция, приводит к обогащению морской воды кальцием, а при дальнейшем развитии этого процесса — к образованию хлоридно-натриево-кальциевых вод, которые и остаются в морских отложениях как сингенетичные или эпигенетичные воды.

По мнению В. А. Сулина [2], процесс вытеснения кальция и магния из поглощающего комплекса пород натрием, содержащимся в подземных водах, требует определенных условий. Это может иметь место на больших глубинах, где наблюдается обеднение сульфатами при наличии высокоминерализованных вод с большим содержанием хлористого натрия.

Для решения неясных вопросов формирования химического состава подземных вод наряду с изучением химического состава этих вод, залегающих в различных геологических условиях, в породах разного возраста и литологического состава, большое значение, как об этом неоднократно говорил В. А. Сулин, должны иметь опытные исследования взаимодействия вод с горными породами — изучение в лабораторных условиях состава водных вытяжек типичных разрезов пород и катионного обмена между водами и поглощающим комплексом пород, изучение изменений химического состава промывных вод при бурении в породах, не содержащих водоносных горизонтов, и т. п.

Однако приходится признать, что работы подобного рода крайне ограничены и до настоящего времени результаты таких работ не давали необходимых материалов для соответствующих выводов о природе хлоридно-натриево-кальциевых вод.

Можно напомнить, что большая работа по изучению химического состава водных вытяжек илов Черного моря и пород Грозненского нефтяного месторождения была проведена в 1932 г. А. Д. Архангельским и Э. С. Залманзон [4]. Водные вытяжки пород грозненского месторождения дали исключительно натриевые воды (преимущественно гидрокарбонатные, реже хлоридные и сульфатные). Водные вытяжки илов Черного

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

моря; как это видно из данных табл. 1, представляли собой хлоридно-натриевые и частично хлоридно-натриево-магниевые растворы.

Таблица 1

Химический состав водных вытяжек ила Черного моря и пород Грозненского нефтяного месторождения [4]

№ пробы	Место взятия проб	Химический состав, % экв.							$\frac{r(Na^{\cdot}+K^{\cdot})}{rCl'}$	$\frac{r(Cl'-Na^{\cdot})}{rMg^{\cdot\cdot}}$
		$Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	Cl'	SO_4''	CO_3''		
1	Станция 5, низ	42,5	1,9	4,4	1,2	45,1	2,8	2,1	0,98	0,16
2	Станция 25, верх	39,6	1,7	7,1	1,6	40,6	8,4	1,0	1,02	—
3	Станция 25, низ	40,9	1,5	6,3	1,3	43,2	5,5	1,3	0,98	0,12
4	Станция 67—68, верх	38,9	1,1	7,5	2,5	42,9	6,3	0,8	0,93	0,36
5	Станция 107, низ	40,5	1,5	6,4	1,6	44,9	2,8	2,4	0,94	0,45
6	Старый район, криптомактровые слои	47,2	1,6	0,5	0,7	28,8	3,9	17,3	1,70	—
7	Старый район, караганские слои между IV и V горизонтом	47,3	1,2	0,9	0,7	5,1	8,0	36,9	9,5	—
8	Новый район, чокракские слои перед XIX горизонтом	38,0	4,0	3,0	5,0	4,8	5,8	40,0	19,0	—
9	Черная гора, Майкопские слои, глубина 226 м	35,4	1,0	7,7	5,9	5,3	41,4	3,3	6,9	—

В одной из работ В. А. Сулина с группой авторов [5], изданной еще в 1933 г., среди данных о химическом составе водных вытяжек из разнообразных пород приведено несколько анализов слабо минерализованных водных вытяжек, в составе которых были не только хлориды магния, но и хлориды кальция (табл. 2), правда в весьма незначительных количествах (до 5,0 мг-экв. на 1 л фильтрата). Хлоридно-натриево-кальциевый тип этих водных вытяжек не был отчетливым; вероятно, поэтому авторы не обратили на них внимания ни в этой, ни в других своих работах.

Таблица 2

Химический состав водных вытяжек пород из скв. 112 Верхне-Чусовского района

Глубина взятия проб, м	Порода	Содержание ионов, мг-экв./л						$\frac{rNa^{\cdot}}{rCl'}$
		Cl'	SO_4''	CO_3''	$Na^{\cdot}+K^{\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	
149	Глина с пиритом	61,5	24,4	1,1	51,0	30,1	5,9	0,83
161	Глина	61,5	24,4	1,7	50,2	28,9	8,5	0,82
210	Глина с включениями ангидрита	111,4	37,9	1,0	74,3	37,1	38,6	0,67
258	То же	72,2	2,32	1,1	45,7	27,6	23,2	0,63
342	Глина известковистая	43,2	8,7	2,7	38,0	5,8	10,8	0,88

Наряду с этим А. С. Силин-Бекчурин [6] указывает на возможность образования подземных вод любого химического состава, в том числе и

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 3

Химический состав буровых вод по данным А. И. Силина-Бекчурина [6]

№ пробы	Глубина, м	Химический состав, в мг-экв. и % экв. на 100 г							Солевой состав, мг-экв. и % на 100 г						Коэффициенты		Формула Курлова
		Cl'	SO_4''	HCO_3'	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot}+K^{\cdot}$	Σ	NaCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$CaSO_4$	$Ca(HCO_3)_2$	Σ	$r\frac{Na^{\cdot}}{Cl'}$	$r\frac{Cl'-Na^{\cdot}}{Mg^{\cdot\cdot}}$	
1	150	22,11 42,1	3,87 7,4	0,28 0,5	8,39 16,0	2,60 4,9	15,27 29,1	52,52 100	15,27 58,1	2,60 9,9	4,24 16,2	3,87 14,7	0,28 1,1	26,26 100	0,69	2,80	—
2	175	40,44 45,4	3,80 4,2	0,31 0,4	12,82 14,4	5,12 5,7	26,61 29,9	89,10 100	26,61 59,7	5,12 11,5	8,71 19,6	3,80 8,5	0,31 0,7	44,55 100	0,66	2,60	—
3	350	14,06 47,3	0,55 1,8	0,26 0,9	1,50 5,0	0,97 3,3	12,40 41,7	29,74 100	12,40 83,4	0,97 7,5	0,69 3,6	0,55 3,7	0,26 1,8	14,87 100	0,88	1,7	$M_{8,5}\frac{Cl_{47,3}}{Na_{41,7}Ca_{5,0}}$
4	405	73,17 47,8	3,28 2,1	0,06 0,04	13,02 8,5	9,70 6,3	53,79 35,2	153,02 99,9	53,79 70,3	9,70 12,7	9,68 12,7	3,28 4,3	0,06 0,08	76,51 100	0,73	2,0	$M_{44,8}\frac{Cl_{47,2}}{Na_{35}Ca_{8,5}Mg_{6,3}}$

Таблица 4

Химический состав водных вытяжек соленосных отложений миоцена Предкарпатья

№ пробы	Образец	% экв.								Минерализация, г/л	$\frac{r(Na^{\cdot}+K^{\cdot})}{rCl'}$	$\frac{r(Cl'-Na^{\cdot})}{rMg^{\cdot\cdot}}$	$\frac{Cl'}{Br'}$
		$Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	Cl'	Br'	SO_4''	HCO_3'				
1	Соленосный глинистый алевролит, 1062 м	31,9	0,8	1,6	15,7	42,2	0,03	6,9	0,9	23,8	0,77	0,94	611
2	Соленосный сланец и песчаник, 1150 м	45,5	1,3	0,4	2,8	47,4	—	2,2	0,4	39,1	0,99	1,5	—
3	Сланец, 1150 м	41,2		0,8	8,0	43,4	—	6,5	0,1	20,9	0,95	2,75	—
4	Песчаник, 1150 м	47,5		0,3	2,2	48,1	—	1,8	0,1	32,1	0,98	2,00	—
5	Соль, 1150 м	49,0		0,4	0,6	49,5	—	0,5	—	84,6	—	—	—
6	Конгломератовидный глинистый песчаник, 1300 м	42,4	0,4	1,0	6,2	49,4	0,03	0,3	0,2	12,6	0,86	6,70	757
7	Глинистый сланец с солью, 2426 м	43,2	0,6	0,3	5,9	45,3	0,01	4,5	0,2	26,0	0,97	5,00	1474
8	Соль с глинистым материалом, 1400 м	47,4	0,1	0,3	2,2	48,1	0,01	1,8	0,1	74,3	0,98	1,90	2736
9	Глинистый песчаник, 1605 м	38,9	1,2	2,7	7,2	45,1	0,03	2,3	2,6	1,52	0,89	1,85	311
10	Глинистый сланец, 2010 м	24,7	1,1	2,9	21,3	32,0	0,04	16,0	2,0	1,11	0,80	2,15	313

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

UNIV BIBL

хлоридно-натриево-кальциевых, в результате выщелачивания пород и обменных реакций на различных, относительно незначительных глубинах от поверхности. Для подтверждения своего мнения он приводит результаты анализа химического состава буровых вод из скважин в северо-восточной части Русской платформы (табл. 3); в некоторых случаях буровые воды на глубинах 150—400 м по химическому составу являлись хлоридно-натриево-кальциевыми.

Приведенными данными по сути исчерпываются имеющиеся в литературе конкретные сведения об условиях образования хлоридно-натриево-кальциевых вод; как видим, они достаточно ограничены и не дают возможности решить, как и в каких условиях протекает процесс формирования вод данного типа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ОПЫТОВ ПО УСТАНОВЛЕНИЮ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ВОД ХЛОРИДНО-ЩЕЛОЧНО-КАЛЬЦИЕВОГО ТИПА

При изучении гидрогеологических условий Предкарпатья хлоридно-натриево-кальциевые воды были встречены нами в весьма разнообразных условиях — на больших и незначительных глубинах от поверхности, в породах различного литологического состава. В отдельных случаях объяснить причины образования хлоридно-натриево-кальциевых вод с позиций имеющихся теорий оказалось невозможным. Поэтому, чтобы проследить пути возможного образования вод такого типа в различных условиях, были поставлены соответствующие лабораторные опыты — изучение химического состава водных вытяжек и поглощающего комплекса большого количества образцов песчано-глинистых и частично соленосных пород, а также проведено определение химического состава промывных вод нескольких глубоких скважин в интервалах разреза, лишенных водоносных горизонтов.

Как известно, химический состав водной вытяжки и состав катионов поглощающего комплекса пород в известной мере зависят от методики их получения; поэтому ниже приводятся краткие сведения о применявшейся в наших опытах методике приготовления водных вытяжек пород и вытеснения поглощающего комплекса исследованных образцов.

Для получения водной вытяжки 100-граммовая проба растертой в порошок породы обрабатывалась 300 мл дестиллированной воды со взбалтыванием суспензии на протяжении 8 часов по 15 минут каждый час. Такая обработка повторялась дважды с новыми порциями воды. Оба фильтрата переводились в мерную литровую колбу и объем жидкости доводился до 1 л. В полученном фильтрате (100 г породы на 1 л воды) определялись катионы и анионы.

Для определения состава и емкости поглощающего комплекса породы 5 г этой породы, растертой в порошок, отмывались дестиллированной водой от водорастворимых солей до полного исчезновения иона хлора. Отмытая порода обрабатывалась нормальным раствором хлористого аммония до отрицательной реакции на ион кальция. В фильтрате определялись катионы, а также анион SO_4'' (для внесения поправки на возможное растворение хлористым аммонием гипса). Результаты анализа фильтрата пересчитывались на навеску породы в 100 г.

В наших исследованиях из пород различного минералогического и химического состава были получены водные вытяжки с весьма разнообразным составом анионов: гидрокарбонатные (преимущественно гидрокарбонатно-натриевые), сульфатные, смешанные и т. д. Наряду с этим

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

водные вытяжки ряда образцов пород дали хлоридно-натриево-кальциевые растворы с различным содержанием хлористого кальция. Химический состав этих вытяжек приведен в табл. 4, результаты определения состава поглощающего комплекса тех же пород — в табл. 5.

При анализе указанных в этих таблицах данных обращает на себя внимание следующее. Вытяжки хлоридно-натриево-кальциевого типа были получены из тех песчано-глинистых пород (песчаников и сланцев), которые содержали в себе большее или меньшее количество хлористых солей. Почти все эти вытяжки отличались высокой общей минерализацией — от 12 до 74 г/л. Однако минерализация вытяжек двух образцов пород (табл. 4, образцы № 9 и № 10) была всего лишь немного выше 1 г/л. В составе катионов поглощающего комплекса исследованных пород при различной емкости поглощающего комплекса (от 6 до 30 мг-экв. на 100 г породы) во всех случаях преобладали ионы кальция и магния.

Хлор-бромные коэффициенты хлоридно-натриево-кальциевых вытяжек имели различные значения — от 300 до 1500. Сильно засоленные породы характеризуются соответственно более высокими значениями этих коэффициентов.

Возникло подозрение, не присутствует ли хлористый кальций в хлористых солях, содержащихся в том или ином количестве во всех исследованных образцах? Для проверки образец соленосной породы с глубины 1150 м, представленный чередовани-

Таблица 5

Состав поглощенных катионов и емкость поглощенного комплекса ила Черного моря и соленосных отложений Предкарпатья

№ пробы	Образец	Поглощенные катионы, мг-экв.				Емкость поглощенного комплекса		По чьим данным
		Ca^{++}	Mg^{++}	Na^{+}	K^{+}	% от пород	мг-экв.	
1	Ил Черного моря, станция 5	33,0	9,26	4,34	1,80	0,94	48,40	А. Д. Архангельский и Э. С. Залманзон [4]
2	То же, станция 67—68	13,5	9,16	2,60	2,82	0,64	28,08	То же
3	То же, станция 107	13,0	8,33	9,12	2,30	0,66	32,75	» »
4	Глинистый сланец и песчаник, 1150 м .	14,37	Отсут.	5,60	0,11	0,42	20,08	Анализ авторов
5	Конгломератовидный песчаник, 1300 м .	3,08	5,68	2,65	0,79	0,32	12,20	То же
6	Глинистый сланец, 2426 м	15,05	13,20	Не определялся	—	0,46	28,25	» »
7	Глинистый материал, 1400 м	10,57	0,61	1,45	Отсутствует	0,26	12,63	» »
8	Глинистый песчаник, 1605 м	9,03	8,30	4,30	0,71	0,41	22,34	» »
9	Глинистый сланец, 2010 м	2,69	2,45	1,06	Отсутствует	0,11	6,20	» »

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 6

Химический состав промывных вод и водных вытяжек из глубокой скважины (порода — засоленная глина)

Глубина, м	Буровая вода или водная вытяжка	% экв.							Минерализация, г/л	$\frac{rNa^{\cdot}}{rCl'}$	$\frac{r(Cl'-Na^{\cdot})}{rMg^{\cdot\cdot}}$
		Na·+K·	Mg··	Ca··	Cl′	SO_4''	HCO_3'	Br′			
100	Буровая вода	38,0	0,5	11,5	35,6	13,9	0,5	—	14,1	1,06	—
	Водная вытяжка	36,3	7,2	6,5	47,1	2,6	0,3	0,05	2,0	0,76	1,50
250	Буровая вода	34,2	4,0	11,8	40,4	9,3	0,3		18,6	0,83	1,65
300	Водная вытяжка	38,5	6,9	4,6	47,9	1,7	0,4	0,03	1,2	0,80	1,86
500	Буровая вода	32,3	2,2	15,4	41,8	8,1	0,1	—	18,8	0,71	4,31
	Водная вытяжка	46,8	2,6	0,6	47,5	1,7	0,6	0,03	1,1	0,98	0,27
600	Буровая вода	36,4	1,4	12,2	40,9	9,0	0,1	—	22,0	0,89	3,21
	Водная вытяжка	37,4	9,9	2,7	42,0	7,0	1,0	—	1,0	0,88	0,46
700	Буровая вода	36,2	1,5	12,3	42,5	7,3	0,2	—	23,0	0,85	4,20
	Водная вытяжка	39,6	6,9	3,5	44,1	4,5	1,4	0,07	1,0	0,90	0,65

см тонких прослоев песчаника, глинистого сланца и соли (табл. 4, образец № 2), был разделен на свои составные части с повторным раздельным опробованием каждого компонента. Как видно из приведенных данных (табл. 4, образец № 5), в составе соли хлористый кальций обнаружен не был, так как водная вытяжка (вернее, раствор соли) не содержала хлористого кальция.

Такие же результаты были получены при определении химического состава ряда других образцов соли из соленосных отложений миоцена описываемого района.

Поскольку это так, то приведенные данные позволяют сделать вывод, что хлористый кальций, обнаруженный в водных вытяжках опробованных пород, является результатом обменной реакции между катионами натрия раствора и катионами кальция поглощающего комплекса пород. Повидимому, эта реакция требует определенной концентрации в растворе хлористого натрия.

Аналогичные данные были получены нами в результате изучения химического состава промывных вод одной глубокой скважины и попутного определения химического состава водных вытяжек пород с соответствующих глубин. Эти данные приведены в табл. 6.

Здесь с глубины 300 м промывные воды приобрели характер хлоридно-натриево-кальциевых и такими оставались до глубины 800 м и более. Однако водные вытяжки пород только для образцов пород с двух глубин имели характер хлоридно-натриево-

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

кальциевого типа. Остальные образцы дали воды хлоридно-натриево-магниевого типа. Кроме того, минерализация водных вытяжек была значительно ниже минерализации промывных вод; в то время как промывные воды отличались минерализацией 14—23 г/л, минерализация водных вытяжек только из двух образцов пород (табл. 6, образцы № 1 и № 2) превышала 1 г/л.

Все это свидетельствует о значительной сложности процессов формирования вод хлоридно-натриево-кальциевого типа. Как видно из приведенных данных, водные вытяжки из небольших образцов пород давали только воды хлоридно-натриево-магниевого типа; в то же время промывные воды, соприкасавшиеся с теми же породами на значительной площади, приобретали более высокую минерализацию и хлоридно-натриево-кальциевый тип.

Как показали наши исследования, образование в водах хлористого кальция требует предварительной определенной концентрации в растворе хлористого натрия. Чтобы уточнить пределы этой концентрации, были поставлены соответствующие лабораторные опыты, заключавшиеся в изготовлении солевых вытяжек из образцов глинистых, не содержащих солей пород и растворов хлористого натрия различных концентраций. В табл. 7 и 8 приведены результаты анализа химического состава солевых вытяжек, изготовленных из двух образцов глин: 1) глины, взятой из

Таблица 7

Химический состав солевых вытяжек из глины, взятой из скважины (соотношение веса породы и раствора 1 : 6)

Концентрация хлористого натрия, %	Форма выражения результатов анализа	Компоненты						Минерализация, г/л	Коэффициент $\frac{r\,Na^{\cdot}}{r\,Cl'}$	Коэффициент $\frac{r(Cl'-Na')}{r\,Mg^{\cdot\cdot}}$
		Cl'	SO_4''	HCO_3'	$Na^{\cdot}+K^{\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$			
0,12	мг/л	397,1	22,1	73,2	291,2	7,4	12,0	0,803		
	мг-экв.	11,20	0,46	1,20	11,65	0,61	0,60		1,04	—
	% экв.	43,0	2,0	5,0	45,0	2,5	2,5			
0,15	мг/л	482,2	17,8	61,1	293,5	10,9	26,0	0,892		
	мг-экв.	13,60	0,37	1,00	12,76	0,91	1,30		0,93	0,92
	% экв.	46,0	1,0	3,0	43,0	2,0	5,0			
0,20	мг/л	709,2	17,8	61,1	430,0	13,2	31,6	1,263		
	мг-экв.	20,0	0,37	1,00	18,7	1,09	1,58		0,93	1,19
	% экв.	46,7	0,8	2,5	43,7	2,7	3,6			
0,22	мг/л	780,1	19,6	67,1	470,6	13,9	33,0	1,384		
	мг-экв.	22,0	0,41	1,10	20,72	1,14	1,65		0,94	1,12
	% экв.	46,7	1,0	2,3	44,1	2,4	3,5			
0,25	мг/л	1106,8	18,2	61,0	687,9	10,5	36,0	1,92		
	мг-экв.	31,2	0,38	1,00	29,9	0,88	1,80		0,95	1,48
	% экв.	48,0	0,4	1,6	45,9	1,4	2,7			
0,30	мг/л	1205,6	27,8	61,0	733,9	15,4	48,0	2,091		
	мг-экв.	34,0	0,58	1,00	31,91	1,27	2,40		0,93	1,56
	% экв.	47,8	0,8	1,4	44,8	1,9	3,3			

Химический состав катионов поглощенного комплекса глин:

	$Na^{\cdot}+K^{\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot}$
% от веса	0,16	0,08	0,40
мг-экв.	6,25	6,60	20,00

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

скважины с глубины 682—691 м, обработанной растворами хлористого натрия с концентрациями 0,3, 0,25, 0,20, 0,15 и 0,12% (табл. 7); 2) глины из скважины, обработанной растворами хлористого натрия слабой концентрации — от 0,1 до 0,01 н. (табл. 8).

Таблица 8

Химический состав солевых вытяжек из глины, взятой из скважины (соотношение веса породы и раствора 1 : 6)

Концентрация хлористого натрия	Форма выражения результатов анализа	Компоненты						Минерализация, г/л	Коэффициент $\frac{rNa^{\cdot}}{rCl'}$	Коэффициент $\frac{r(Cl'-Na^{\cdot})}{rMg^{\cdot\cdot}}$
		Cl'	SO_4''	HCO_3'	$Na^{\cdot}+K^{\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$			
0,1 н.	мг/л	709,0	130,6	48,8	373,2	23,0	108,0	1,392	0,81	2,0
	мг-экв.	20,0	2,72	0,80	16,23	1,89	5,40			
	% экв.	42,0	6,0	2,0	34,0	4,0	12,0			
0,05 н.	мг/л	375,8	137,3	48,8	211,3	17,0	72,0	0,862	0,86	0,9
	мг-экв.	10,6	2,86	0,80	9,19	1,47	3,60			
	% экв.	37,0	10,0	3,0	32,5	5,0	12,50			
0,025 н.	мг/л	178,0	135,0	51,6	86,0	16,3	72,0	0,540	0,74	0,95
	мг-экв.	5,02	2,81	0,85	3,74	1,34	3,60			
	% экв.	29,0	16,0	5,0	21,0	9,0	20,0			
0,020 н.	мг/л	156,0	139,7	57,9	73,4	15,5	76,0	0,518	0,72	0,95
	мг-экв.	4,40	2,91	0,95	3,19	1,27	3,80			
	% экв.	27,0	17,0	6,0	19,0	8,0	23,0			
0,015 н.	мг/л	106,8	144,0	61,0	42,8	16,3	76,0	0,447	0,62	0,85
	мг-экв.	3,00	3,00	1,0	1,86	1,34	3,80			
	% экв.	21,0	21,0	8,0	13,0	10,0	27,0			
0,010 н.	мг/л	78,0	130,6	61,1	28,5	15,5	68,0	0,382	0,56	0,75
	мг-экв.	2,20	2,72	1,00	1,24	1,28	3,40			
	% экв.	18,0	23,0	9,0	11,0	11,0	28,0			

Химический состав катионов поглощенного комплекса глины:

	$Na^{\cdot}+K^{\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$
% от веса породы	0,031	0,08	0,37
мг-экв.	1,38	6,60	18,80

В тех же таблицах приведен и состав поглощенного комплекса исследованных глин.

Как видно из этих данных, обе глины характеризовались высоким содержанием ионов кальция в поглощенном комплексе.

Солевые вытяжки изготовлялись описанным выше способом при соотношении веса образца породы и раствора хлористого натрия 1 : 6. Порода после отфильтровывания раствора, которым она обрабатывалась, не отмывалась.

В солевых вытяжках с содержанием ионов хлора менее 500 мг/л хлористый кальций отсутствует; при содержании иона хлора от 700 мг/л и выше все солевые вытяжки оказываются по химическому составу хлоридно-натриево-кальциевыми. К этому можно добавить, что при определении химического состава водных вытяжек из пород различного литологического состава в вытяжках хлоридно-натриево-кальциевого типа наименьшее содержание иона хлора составляло 685 мг/л.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что при взаимодействии воды с содержанием 500—700 мг/л иона хлора и соответствующего количества иона натрия и глинистой породы, имеющей в своем поглощающем комплексе катионы кальция, в результате обменных реакций в воде появляется хлористый кальций.

Воды хлоридно-натриево-кальциевого типа, как известно, встречаются в районах развития засоленных почв (солонцов и солончаков) среди неглубоких грунтовых вод [7]. В этих случаях минерализация этих вод бывает значительно более низкой, нежели та, которая требуется, согласно приведенным выше данным, для образования хлористого кальция в водах за счет обменных реакций между грунтовыми водами и поглощающим комплексом водоносной породы.

Объяснить это можно только тем, что хлористый кальций, образовавшись в воде определенной минерализации, сохраняется затем в этой воде и в случае уменьшения ее минерализации, в результате, например, разбавления менее минерализованными водами.

Для проверки этого положения было проведено определение химического состава искусственно приготовленных смесей вод — высокоминерализованной хлоридно-щелочно-кальциевой воды из глубокой скважины и поверхностной слабо минерализованной воды гидрокарбонатно-кальциевого типа (табл. 9).

Таблица 9

Химический состав смесей воды

Состав смесей (в мл)		Форма выражения результатов анализа	Компоненты						Минерализация, г/л	$\frac{rNa^+}{rCl'}$	$\frac{r(Cl'-Na^+)}{rMg^{++}}$
хлоридно-натриевая вода	гидрокарбонатно-кальциевая вода		Cl'	SO_4''	HCO_3'	Na^+	Mg^{++}	Ca^{++}			
—	1000	мг/л	7,8	9,9	244,0	5,1	6,1	74,0	0,347		
		мг-экв./л	0,22	0,20	4,00	0,22	0,50	3,70		1,0	—
		% экв.	2,7	2,3	45,0	3,5	5,5	40,9			
1000	—	мг/л	194300	30,0	30,0	95970	280,0	25700	316		
		мг-экв./л	5479,5	0,62	0,50	4172,6	23,02	1285,0		0,76	56,7
		% экв.	49,9	0,1	0,04	38,0	0,2	11,8			
2	998	мг/л	396,4	9,9	243,5	197,1	6,7	125,2	0,979		
		мг-экв./л	11,17	0,21	4,00	8,57	0,55	6,26		0,77	4,72
		% экв.	36,1	1,0	12,9	28,0	1,7	20,3			
1	999	мг/л	202,1	9,9	243,8	101,0	6,4	99,6	0,663		
		мг-экв./л	5,69	0,21	3,99	4,39	0,52	4,99		0,78	2,5
		% экв.	29,0	1,0	20,0	22,3	2,7	25,0			
0,5	999,5	мг/л	104,5	9,9	243,9	52,9	6,3	86,8	0,504		
		мг-экв./л	2,95	0,21	3,99	2,30	0,51	4,34		0,79	1,27
		% экв.	20,4	1,4	28,2	16,2	3,5	30,3			
0,2	999,8	мг/л	46,6	9,9	244,0	24,4	6,2	79,1	0,410		
		мг-экв./л	1,31	0,21	3,99	1,06	0,50	3,95		0,81	0,50
		% экв.	11,8	1,8	36,4	10,0	4,5	35,5			

Как видно из данных табл. 9, при разбавлении пресными водами хлоридно-натриево-кальциевая вода сохраняет свой тип при уменьшении

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

минерализации до значительно меньших значений, нежели те, которые требуются для образования в воде хлористого кальция (в исследованном нами случае при содержании иона хлора около 400 мг/л вода еще сохраняла хлоридно-натриево-кальциевый тип). Вместе с тем уже после того как вода в результате разбавления из хлоридно-натриево-кальциевой становится хлоридно-гидрокарбонатной, в ее составе еще остается некоторое количество хлористого кальция.

Эти опыты являются достаточно убедительными для объяснения, почему в некоторых случаях в природных весьма слабо минерализованных водах встречается хлористый кальций.

ВЫВОДЫ

Полученные в результате проведенных нами лабораторных исследований данные позволяют сделать вполне определенные выводы об условиях формирования в природной обстановке вод хлоридно-натриево-кальциевого типа.

Прежде всего они наглядно подтверждают, что появление в подземных водах хлористого кальция является результатом обменных реакций между натрием вод и кальцием поглощающего комплекса водовмещающих пород.

Вместе с тем и лабораторные исследования, и изучение химического состава промывных вод показали, что такой процесс может происходить на любой глубине от поверхности при наличии соответствующей обстановки, а именно в тех случаях, когда минерализованные хлоридно-натриевые воды циркулируют по песчано-глинистым отложениям с достаточно высокой емкостью поглощающего комплекса и наличием в нем катионов кальция.

Образование хлористого кальция в подземных водах становится возможным, когда концентрация в них ионов хлора достигает 500—700 мг/л воды.

Таким образом, хлоридно-натриево-кальциевые воды могут образоваться из древних морских вод, сохранившихся в отложениях в виде сингенетичных или эпигенетичных вод. В этом случае воды, очевидно, сохранят значения хлор-бромных коэффициентов, типичные для морских вод.

Этого же типа могут быть и воды выщелачивания при условии их циркуляции по отложениям, которые содержат значительные количества легко растворимых хлор-натриевых солей и которые вместе с тем обладают достаточно высокой емкостью поглощающего комплекса. Хлоридно-натриево-кальциевые воды образуются и в том случае, если вода, предварительно обогащенная солями за счет выщелачивания отложений соли, попадает в песчано-глинистые отложения, в которых смогут иметь место упомянутые выше обменные реакции. При этом, чем более насыщены воды хлор-натриевыми солями, тем большими становятся в них значения хлор-бромных коэффициентов.

Совершенно очевидно, что наиболее благоприятный для образования вод хлоридно-натриево-кальциевого типа является обстановка больших глубин с практическим отсутствием водообмена с поверхностью. На небольших глубинах, в зоне интенсивной циркуляции подземных вод, образующиеся хлор-кальциевые воды должны распресняться и дренироваться. Кроме того, в результате интенсивного промывания пород, в этих зонах обычно отсутствуют соли или соленосные породы. Поэтому

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

природные условия, благоприятные для образования хлоридно-натриево-кальциевых вод на небольших глубинах от поверхности, встречаются достаточно редко.

Подобные условия имеются в своеобразном районе развития соленосных отложений в Предкарпатье, изучение гидрогеологических условий которого и заставило нас заняться исследованием формирования вод хлоридно-натриево-кальциевого типа.

ЛИТЕРАТУРА.

1. А. Н. Бупеев. К вопросу происхождения основных типов минерализованных вод в осадочных породах. Докл. АН СССР, 1944, 45, № 6.
2. В. А. Сулин. Гидрогеология нефтяных месторождений. 1948.
3. А. М. Овчинников. Минеральные воды. 1947.
4. А. Д. Архангельский и Э. С. Залманзон. Условия образования подземных вод грозненских нефтяных месторождений. Тр. Гос. Исслед. нефт. инст., сб. работ 1930—1931 гг.
5. В. А. Сулин, А. А. Варов, Л. А. Гуляева, К. Д. Гогитидзе, М. И. Блинков. Материалы по геологии, гидрогеологии и разведочным работам Верхне-Чусовского района Уральской области. 1933.
6. А. И. Силин-Бекчурин. Формирование подземных вод северо-востока Русской платформы и западного склона Урала. Тр. Лабор. гидрогеолог. проблем им. акад. Ф. П. Саваренского АН СССР, 1949, IV.
7. В. А. Ковда. Происхождение и режим засоленных почв. М.—Л., 1946.

Институт геологии полезных ископаемых
Львовского филиала Академии Наук УССР,
г. Львов

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

П. А. КРЮКОВ и Н. Е. ШУЛЬЦ

О КАРБОНАТНОМ РАВНОВЕСИИ В ПОЧВЕННЫХ РАСТВОРАХ

(Методы исследования)

ВВЕДЕНИЕ

Под понятием карбонатного равновесия в почвенных растворах обычно подразумевается состояние равновесия свободной угольной кислоты и продуктов ее диссоциации: ионов HCO_3^- и $CO_3^{=}$. При более широком толковании в это понятие включаются также равновесия с трудно растворимыми солями угольной кислоты, в первую очередь — с карбонатами кальция и железа.

Значение карбонатного равновесия в почвенных растворах определяется той выдающейся ролью, которую играют угольная кислота и ее соли в геохимии углерода в биосфере [1]. Углекислота атмосферы, почвенного воздуха и почвенных растворов, образующая единую систему динамического равновесия, является основным источником углерода для наземного живого вещества и прежде всего для растений. Если почвенные растворы являются «основным субстратом жизни» на земле [2], то угольная кислота и ее соли — существенной частью этого субстрата [3].

Исключительно велика роль угольной кислоты как фактора, обусловливающего подвижность различных элементов в почвах и почвенных растворах. Первоначальное выветривание горных пород обязано в значительной степени выщелачивающему действию угольной кислоты [4]. Продолжающееся при почвообразовательных процессах разрушение сложных силикатов протекает также при активном участии угольной кислоты.

Растворимость карбоната кальция и его подвижность в почвенных растворах непосредственно определяются состоянием равновесия угольной кислоты и ее солей.

Состояние карбонатной системы находится в определенном соотношении с состоянием фосфатной и силикатной систем и других систем из слабых кислот или оснований и их солей. В частности, например, растворимость фосфатов кальция находится в зависимости от состояния карбонатной системы. Растворимость ряда других соединений (гипса, гидроокисей железа) также находится в косвенной зависимости от состояния равновесия карбонатной системы.

Состояние карбонатного равновесия, определяя концентрацию ионов кальция в почвенных растворах, существенным образом влияет на соотношение адсорбированных катионов. Так, например, даже при наличии карбоната кальция в твердой фазе почвы концентрация ионов кальция в почвенном растворе и их доля в составе поглощенных оснований могут быть ничтожны, если в растворе присутствуют ионы $CO_3^{=}$ в значительной концентрации. При этом создаются благоприятные условия для адсорбции других ионов, например натрия.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Большой интерес представило бы рассмотрение вопроса о физиологической активности различных форм угольной кислоты в почвенных растворах. Повидимому, только свободная угольная кислота способна непосредственно проникать в корневую систему. Физиологическое значение карбонатных и бикарбонатных ионов не изучено, и представляется затруднительным разграничить их роль и роль водородных или гидроксильных ионов. Тем не менее большое значение следует придавать определению форм, в которых находятся соли угольной кислоты в почвенных растворах, особенно в тех случаях, когда присутствуют ионы нормальных карбонатов. Эти случаи «содового» засоления считаются наиболее злокачественными и требуют тщательного распознавания и описания.

Приведенные примеры дают некоторое представление о том, какое значение имеет карбонатное равновесие для генетического, агрономического и мелиоративного почвоведения. Однако конкретных данных, могущих осветить указанные вопросы, до сих пор почти не было получено, главным образом из-за методических затруднений.

Серьезная работа, в которой рассматривалось карбонатное равновесие в почвенных растворах, была проведена около 25 лет назад Е. В. Бобко и Д. В. Дружининым [5], но она относилась к частному случаю динамики почвенных растворов подзолистых почв под влиянием известкования и не может нас сейчас вполне удовлетворить.

Особенно большая потребность существует в усовершенствовании методов анализа карбонатной системы в почвенных растворах, применимых к почвам различных типов, без чего невозможно накопление полноценного фактического материала.

В тех немногочисленных работах, в которых обращалось внимание на карбонатное равновесие в почвенных растворах, обычно для его характеристики применялись методы, принятые при анализе водных вытяжек. Так, Рейтмейер [6] в работе, специально посвященной методам анализа почвенных растворов, описывает лишь обычный способ определения общей щелочности титрованием с метилоранжем. Мульвани и Поллард [7] также ограничились применением обычных при анализе водных вытяжек методов.

В смежных областях химии природных вод, особенно в химии морской воды [8, 9], в химии минеральных вод [10, 11], а также в химии промышленных вод [12], были уже показаны некоторые способы уточнения методов анализа карбонатной системы, основанные главным образом на физико-химических методах расчета. Однако недостаточно развивались физико-химические аналитические методы, которые могут дать более достоверные данные.

Было бы, пожалуй, мало смысла пользоваться этими методами для изучения водных вытяжек, так как при приготовлении их карбонатное равновесие сильно смещается. Но сейчас, когда мы прибегаем к изучению именно почвенных растворов в стремлении к точному представлению о составе «жидкой фазы» почвы, следует применять и возможно более точные методы анализа.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ, ВЫЗЫВАЕМОЙ СОЛЯМИ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Определение титровальной (общей) щелочности является основным и часто единственным методом характеристики состояния солей угольной кислоты в почвенных растворах и водных вытяжках.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

По общепринятому методу [13] определение общей щелочности сводится к прямому титрованию раствора кислотой с метилоранжем в качестве индикатора. Полученные результаты выражаются в виде концентрации ионов HCO_3^- (если отсутствуют ионы $CO_3^=$), хотя и имеется иногда в виду условность такого пересчета. В частности К. К. Гедройц [13] указывал, что общая щелочность обусловливается также солями органических и кремневой кислот, но что не существует методов разделения щелочности соответственно этим двум группам солей.

Если принять, что титровальная щелочность в растворе обусловлена одними только гидрокарбонатными ионами, то и в этом случае в определении точки эквивалентности при титровании возможна погрешность. Причиной этому является то обстоятельство, что величина pH в эквивалентной точке титрования раствора бикарбоната зависит от концентрации бикарбоната в испытуемом растворе (т. е. от концентрации освободившейся к моменту достижения точки эквивалентности угольной кислоты) и от полноты удаления угольной кислоты в процессе титрования. Это создает неопределенность в условиях титрования, которая значительно уменьшается, если титрование производится при продувании раствора воздухом, лишенным углекислоты.

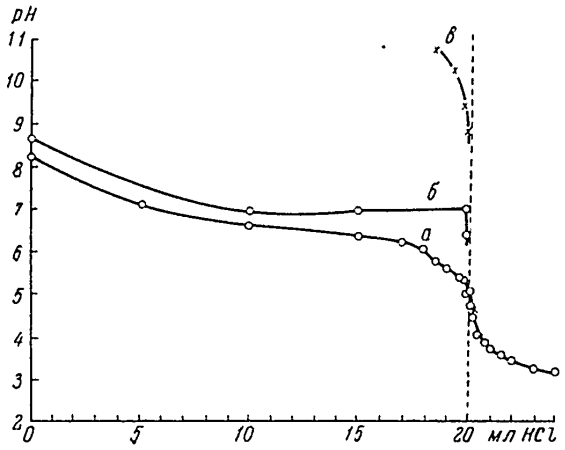

Рис. 1. Титрование 20 мл 0,0100 н. раствора $NaHCO_3$ 0,0100 н. раствором HCl.

а — без продувания; *б* — с продуванием; *в* — обратное титрование 0,01 н. раствором NaOH.

Различные условия определения общей щелочности могут быть пояснены с помощью кривых потенциометрического титрования (рис. 1).

Титрование производилось со стеклянным электродом Мак-Иннеса. Для измерения потенциалов служила установка с потенциометром завода «Эталон» и электрометром Комптона. Сосуд для титрования представлял собой стаканчик, герметически закрытый резиновой пробкой, через которую были введены на парафиновой изоляции стеклянный электрод и (через соответствующие отверстия) трубки для ввода и вывода воздуха, для каломельного полуэлемента и для конца бюретки. Воздух, служивший для удаления углекислоты, продувался через метровую трубку с аскаритом.

Кривая *а* на рис. 1 показывает ход титрования раствора бикарбоната натрия кислотой без активного удаления угольной кислоты; кривая *б* относится к титрованию при продувании раствора током воздуха, пропущенного через щелочный поглотитель. Кривая *в* показывает ход обратного титрования едким натром раствора, из которого, после прибавления избытка кислоты, углекислота была удалена продуванием.

Все три кривые дают перегиб, соответствующий точке эквивалентности, однако величина скачка во всех случаях существенно различна.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Это различие определяет возможность выбора индикатора, соответствующего условиям титрования. Для титрования без удаления углекислоты едва ли может быть предложен индикатор, дающий действительно надежные результаты, так как перегиб на кривой титрования недостаточно резок. Более надежно титрование при удалении углекислоты, дающее настолько резкий скачок в области pH 5—5,5, что выбор индикатора не представляет затруднений. Еще более резкий скачок дает обратное титрование, при котором может быть применен любой индикатор с точкой перехода, лежащей между pH 5,0 и 9,0.

Приведенные данные показывают, что титрование с метилоранжем не может дать надежных результатов, особенно при титровании растворов слабее, чем 0,1 н. Следует помнить, что для достижения pH 4,0 (точка перехода метилоранжа) требуется заметный избыток кислоты, соответствующий 1 мл 0,01 н. кислоты на 100 мл раствора. Кроме того, известно, что переход окраски этого индикатора, особенно в растворах, имеющих собственную окраску, улавливается не очень легко.

При титровании с удалением углекислоты выгодно применять индикатор с несколько более высокой точкой перехода, чем метилоранж, и с более резкой переменой окраски. Мак-Клендон [14] при определении щелочности в морской воде прямым титрованием с удалением углекислоты посредством кипячения применял в качестве индикатора бромкрезолпурпур, дающий переход окраски в интервале pH 5,2—6,8. В. М. Гортиков и Т. Б. Форш [15] вместо этого индикатора применили метилрот (переход от оранжевого к желтоватому при pH около 5,5) и заменили кипячение выдуванием углекислоты. Большие удобства представляет применение смешанного индикатора Гроага* [16], дающего резкий переход от зеленого к розовому через бесцветный (сероватый), при pH 5,5.

Прямое титрование при продувании воздухом, лишенным углекислоты, и обратное титрование раствора, обработанного небольшим избытком кислоты и продутого или прокипяченного, дают одинаково хорошие результаты и одинаково просто осуществляются, с тем небольшим различием, существенным только в экспедиционных условиях, что для обратного титрования требуется титрованный раствор щелочи, свободный от углекислоты.

В табл. 1 приведены некоторые сводные результаты сравнения прямого титрования при удалении углекислоты с индикатором Гроага, обратного титрования после выдувания углекислоты с тем же индикатором и потенциометрического титрования.

Таблица 1

Сравнение методов определения общей карбонатной щелочности

Объем титруемого раствора Na_2CO_3, мл	Концентрация Na_2CO_3, нормальность	мл H_2SO_4 на 1 мл раствора Na_2CO_3**		
		прямое титрование	обратное титрование	потенциометрическое титрование
		с индикатором Гроага		
25,00	0,1	1,010	1,011	1,010
2,00	0,1	1,009	1,010	—
25,00	0,01	1,000	0,999	1,001
2,00	0,01	1,000	1,002	—

* Индикатор Гроага готовится смешением 100 мл насыщенного спиртового раствора метилрота и 4 мл 1%-го водного раствора метиленблау.

** Средние величины из 6 определений.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Как видно из данных табл. 1, результаты титрования с индикатором и потенциометрического титрования отличаются на 0,1—0,2%.

Титрование небольших объемов, являющееся по существу полумикротитрованием, дает практически ту же точность, что и макротитрование. При этом титровании применялась бескрановая микробюретка с пневматическим регулятором [17].

РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ, ОБУСЛОВЛЕННОЙ СОЛЯМИ УГОЛЬНОЙ И НЕЛЕТУЧИХ КИСЛОТ

Описанное простейшее решение задачи определения общей щелочности действительно только в том случае, когда щелочность обусловлена только солями угольной кислоты. В действительности же в почвенных растворах и в водных вытяжках из почв могут присутствовать разнообразные соли слабых кислот и слабых оснований, на титрование которых также идет кислота или щелочь.

Определение и идентификация этих различных кислот, особенно органических, — задача весьма сложная, и мы ее оставляем в стороне. Для нас сейчас является необходимым частичное решение вопроса: разграничение щелочности, обусловленной солями летучей — угольной — кислоты и солями нелетучих слабых кислот.

О содержании солей нелетучих слабых кислот в почвенных растворах мы почти не имеем данных за исключением некоторых сведений относительно солей фосфорной кислоты [5]. В образовании щелочности в почвенных растворах могут иногда принимать участие соли кремневой кислоты. В. А. Ковда [18] особенно подчеркивает значение миграции кремнезема в почвенных растворах и грунтовых водах, допуская преимущественно ионную форму миграции. Однако так как кремнекислота является очень слабой кислотой, то вероятнее, что бо́льшая часть ее находится в почвенных растворах в виде свободной кислоты.

Относительно содержания солей органических кислот косвенные указания могут дать некоторые исследования, относящиеся к водным вытяжкам из почв. Особенно ценно в этом отношении исследование А. А. Роде [19], посвященное водным вытяжкам из лесных подстилок. Однако в этой работе не дается методики определения различных форм щелочности и только качественно выясняется часто преобладающая роль слабых органических кислот в образовании буферности водных вытяжек.

Задача определения различных форм титровальной щелочности тесно переплетается с задачей определения различных форм титровальной кислотности. В этой связи следует рассмотреть методику определения титровальной кислотности, предложенную К. К. Гедройцем ([13], стр. 330). К. К. Гедройц исходил из предположения, что «кислотность водной вытяжки обусловливается содержанием в ней, во-первых, свободной углекислоты, а, во-вторых, свободных или не вполне насыщенных органических кислот». Для определения титровальной кислотности он рекомендовал титрование раствором едкого бария или раствором едкого натрия, содержащим хлористый барий. Из этой общей титровальной кислотности выделяются еще два вида кислотности: 1) «вызываемой присутствием в водной вытяжке нелетучих свободных органических и ненасыщенных соединений», определяемых титрованием баритом после кипячения, и 2) «кислотности, вызываемой CO_2», определяемой по разности.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

При такой интерпретации методики определения титровальной кислотности не учитывается то обстоятельство, что в присутствии ионов бария гидроксильные ионы идут и на титрование гидрокарбонатных ионов по уравнению:

$$HCO_3^- + Ba^{++} + OH^- \rightarrow BaCO_3 + H_2O,$$

причем часто подавляющая часть «титровальной кислотности» будет определяться именно гидрокарбонатными ионами.

Титровальная кислотность, близкая к представлениям К. К. Гедройца, могла бы быть найдена, если бы титрование осуществлялось щелочью без щелочноземельного катиона. Однако определение конца титрования представляет большие затруднения.

Таким образом, методика определения титровальной кислотности в описанном виде не может служить для характеристики состояния карбонатного равновесия.

Проблема раздельного определения общей щелочности и щелочности, обусловленной солями угольной кислоты (карбонатной щелочности), в значительной степени разрешена в применении к анализу других вод — природных и промышленных.

Такое решение впервые было предложено В. М. Гортиковым и Т.Б. Форш [15] в применении к морской воде. Метод заключается в том, что к пробе воды, содержащей индикатор, с которым производилось измерение pH, прибавляется избыток кислоты, углекислота удаляется продуванием воздуха, лишенного CO_2, и производится обратное титрование раствором $Ca(OH)_2$ до исходного значения pH, которое контролируется другой пробой исходной воды, содержащей тот же индикатор. Нелетучие слабые кислоты при обратном титровании возвращаются к исходному щелочно-кислотному состоянию, и количество израсходованной кислоты отвечает только карбонатной щелочности.

Сходный метод был недавно предложен Мак-Кинни и Аморози [20]. Карбонатная щелочность по этому методу определяется как разность результатов титрования между значениями pH 8,5 и 5,0 и повторного титрования между теми же двумя точками, производимого после дополнительного подкисления, удаления углекислоты и доведения раствора щелочью до значения pH 8,5. Перед этими титрованиями испытуемая вода доводится кислотой или щелочью до значения pH 8,5.

Эта методика кажется излишне усложненной и менее точной по сравнению с описанной выше. Первое титрование (до pH 5,0) проводится без активного удаления углекислоты, и конец его недостаточно определенный. Каждый анализ требует четырехкратного титрования, что также увеличивает ошибку. Кроме того, поскольку в качестве «свидетелей» применяются буферные растворы, не элиминируется индикаторная ошибка, могущая быть существенной при большой концентрации солей в воде.

При употреблении индикаторов для определения различных форм щелочности бывает трудно установить с достаточной точностью конец титрования, особенно когда почвенный раствор окрашен. Использование «свидетеля», приготовленного на испытуемом растворе, в нашем случае весьма нежелательно, так как почвенный раствор обычно получают в небольшом количестве.

Точнее и в некоторых отношениях проще раздельное определение щелочности может быть осуществлено методом потенциометрического титрования.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

При применении стеклянного электрода Мак-Иннеса объем титруемого раствора может составлять всего 1—2 мл. Трудность использования стеклянных электродов типа Мак-Иннеса или других микроэлектродов с большим сопротивлением теперь преодолена благодаря развитию простых схем с лампами типа «желудь» и созданию отечественных электрометрических ламп. Некоторые схемы, пригодные для измерения потенциалов стеклянных электродов большого сопротивления, описаны нами в отдельной статье [21].

Кривые потенциометрического титрования дают возможность суждения, хотя бы ориентировочного, о характере нелетучих кислот, соли которых участвуют в образовании щелочности. В некоторых случаях эти соли могут быть определены количественно.

По примененной нами методике испытуемый раствор помещается в сосуд для потенциометрического титрования, описанный выше, измеряется начальное значение pH раствора, и он титруется при продувании воздухом, лишенным углекислоты, сначала кислотой, до значения $pH \approx 3$, а затем щелочью (не содержащей карбонатов) до первоначального значения pH. Разность между израсходованными количествами кислоты и щелочи соответствует щелочности, обусловленной солями угольной кислоты. Если в кислой области обнаруживается перегиб на кривой титрования, то он соответствует общей щелочности.

Если обозначить через A — общее количество прибавленной кислоты, B — количество щелочи, затраченной при обратном титровании до начального значения pH, A' — количество кислоты, соответствующее точке перегиба при $pH \approx 5{,}5$, то $A-B$ соответствует солям угольной кислоты и $A' - (A-B)$ солям нелетучих слабых кислот.

При прямом титровании кислотой растворов, содержащих соли угольной кислоты, кривая титрования до момента удаления всей угольной кислоты не является вполне определенной, поскольку условия удаления освобождающейся углекислоты могут быть воспроизведены с большим трудом. Поэтому получение на этом участке кривой большого числа точек не имеет смысла. Если в растворе присутствуют соли кислот, более слабых, чем угольная кислота, например кремневой, то перегиб на кривой, отвечающий концу титрования солей угольной кислоты, выявляется отчетливо и соответствует общей щелочности. Если же присутствуют соли, близкие по силе к первой ступени диссоциации угольной кислоты или более сильные, то интерпретация хода кривой прямого титрования затрудняется и перегиба, отвечающего общей щелочности, может быть не обнаружено. В этом случае выбор конца прямого титрования является произвольным и приходится ограничиваться титрованием до значения pH достаточно низкого, для того чтобы была освобождена угольная кислота.

Ход кривой обратного титрования значительно проще, так как влияние угольной кислоты здесь уже не сказывается и обратное титрование легче было бы использовать для характеристики присутствующих слабых нелетучих кислот. Для целей обычного анализа достаточно доведение кривой обратного титрования до начального значения pH.

В качестве примеров применения описанной методики мы приводим результаты прямого и обратного титрования искусственных смесей солей угольной кислоты и некоторых других слабых кислот, а также наиболее типичных почвенных растворов.

На рис. 2 представлены результаты титрования раствора, содержавшего ионы гидрокарбоната и ионы фталевой кислоты. Исходный раствор

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

был получен смешением растворов бифталата калия и бикарбоната натрия в соотношении 1 : 2 эквивалентам. Естественно, что в результате взаимодействия этих солей бифталат превратился во фталат и концентрация бикарбоната в исходном растворе уменьшилась вдвое.

Состав исходного раствора полностью определяется из кривых потенциометрического титрования.

Кривая прямого титрования имеет в начальной стадии неопределенный характер, связанный с процессом удаления углекислоты из раствора. Отсчеты, полученные сразу же после прибавления реактива, сильно отличаются от отсчетов, полученных после продувания (кружки, нанесен-

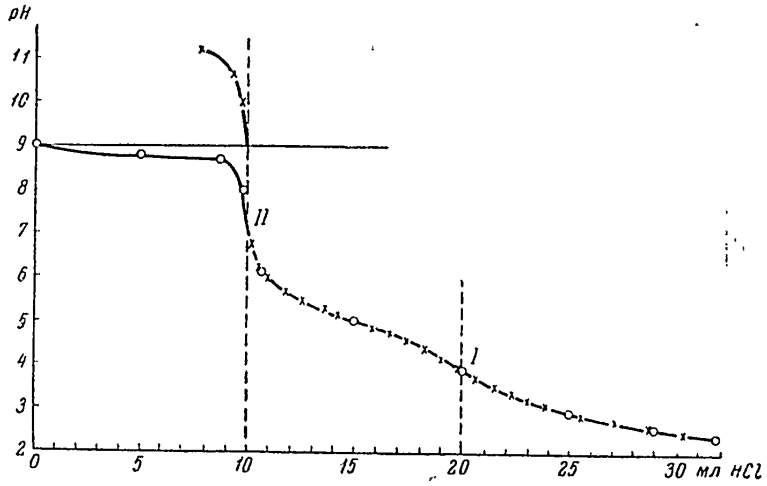

Рис. 2. Титрование смеси 20 мл 0,1 н. раствора $NaHCO_3$ и 20 мл 0,05 н. раствора $KHC_8H_4O_4$ 0,1 н. раствором HCl (о) и обратное титрование 0,1 н раствором NaOH (х).

ные на кривую). После того как угольная кислота удалена, отсчеты получаются устойчивыми, соответственно ходу титрования ионов фталевой кислоты. Обратное титрование раствора щелочью (крестики на кривых) в точности повторяет ход прямого титрования до перегиба, отвечающего концу титрования ионов фталевой кислоты.

Концентрация бикарбоната в исходном растворе определяется разностью между общим количеством прибавленной кислоты и количеством щелочи, потребленным для достижения начального значения pH. Если за последнюю величину принять pH 9,0, что соответствует раствору, продутому для удаления свободной угольной кислоты, то количество бикарбоната оказывается равным 1 милли-эквиваленту (м-экв.). Таким образом; весь бифталат при приготовлении исходного раствора прореагировал по реакции:

$$HC_8H_4O_6^- + HCO_3^- \rightarrow C_8H_4O_6^{=} + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Практически тот же результат в данном случае будет получен, если из общего количества прибавленной кислоты вычесть количество щелочи, пошедшее до достижения второй точки перегиба (рис. 2, *II*) на кривой обратного титрования. Первая точка перегиба на этой кривой (*I*) соответствует раствору, содержащему только бифталат-ионы.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Фталевая кислота вряд ли присутствует в почвенных растворах, но по константам диссоциации она близка к кислотам, присутствие которых в почвах доказано. Конкретные примеры титрования таких почвенных растворов, богатых органическими кислотами, мы приведем ниже.

Несколько более сложный случай (рис. 3) представляет титрование раствора, полученного смешением растворов бикарбоната натрия и буры. Раствор бикарбоната имеет значение pH ниже, чем раствор буры, и наблюдается сдвиг равновесия:

$$HCO_3^- + B_4O_7^{=} \rightleftarrows CO_3^{=} + HB_4O_7^-,$$

что ведет к увеличению карбонатной щелочности. Кривая обратного титрования доходит до величины pH, отвечающей исходному раствору

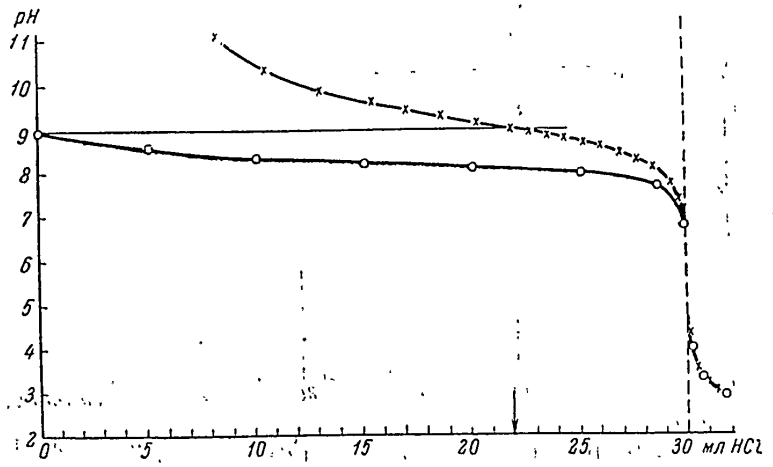

Рис. 3. Титрование смеси 20 мл 0,1 н. раствора $NaHCO_3$ и 20 мл 0,025 н. раствора $Na_2B_4O_7$ 0,1 н. раствором HCl (о) и обратное титрование 0,1 н. раствором NaOH (х).

(8,95) в точке, соответствующей около 22 мл кислоты, пошедших на титрование солей угольной кислоты.

Присутствие солей борной кислоты в почвенных растворах в значительных концентрациях представляет собой, повидимому, редкое явление. Однако оно вполне вероятно, так как с наличием солей борной кислоты приходится считаться при изучении карбонатного равновесия в других природных водах, в частности в морской [22]. Известны случаи, когда соли борной кислоты составляют весьма значительную часть общей щелочности (вода озера Ван [23]). Возможно, что такие случаи будут выявлены и при изучении почвенных растворов.

Еще более слабой кислотой по сравнению с угольной является кремневая кислота. Строгая интерпретация результатов титрования растворов, содержащих соли кремневой кислоты, затрудняется тем обстоятельством, что кремневая кислота является аномальной кислотой. Из кривых титрования солей кремневой кислоты невозможно точно вычислить константы диссоциации. При титровании этих солей кислотой образуются коллоидные растворы кремневой кислоты, которые при обратном титровании щелочью реагируют с ней медленно.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

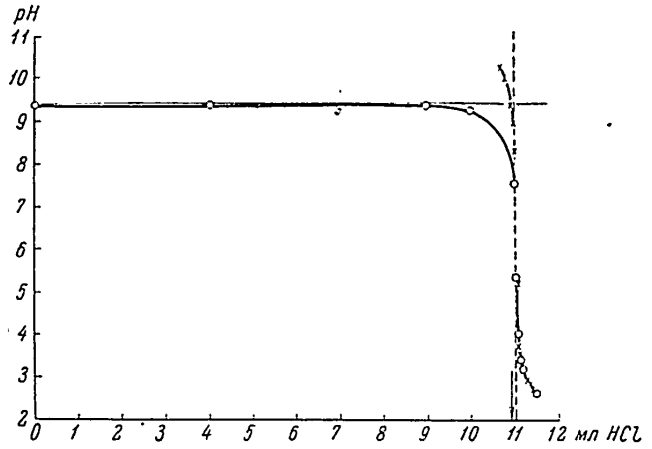

Рис. 4. Титрование смеси 1 мл 0,1 н. раствора K_2SiO_3 и 10 мл 0,1 н. раствора $NaHCO_3$ 0,1 н. раствором HCl (о) и обратное титрование 0,1 н. раствором NaOH (х).

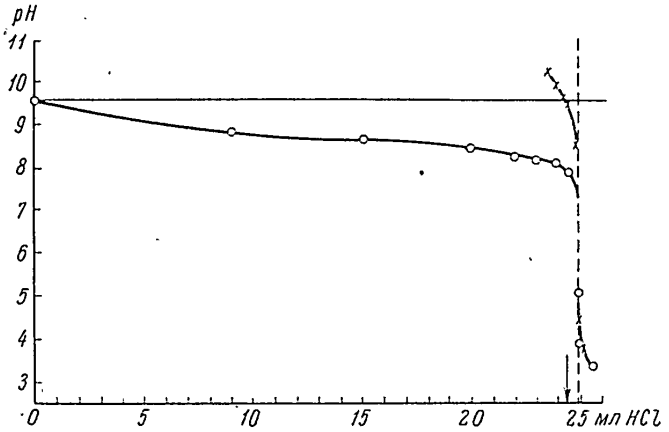

Рис. 5. Титрование смеси 5 мл 0,0973 н. раствора K_2SiO_3 и 20 мл 0,1 н. раствора $NaHCO_3$ 0,1 н. раствором HCl (о) и обратное титрование 0,1 н. раствором NaOH (х).

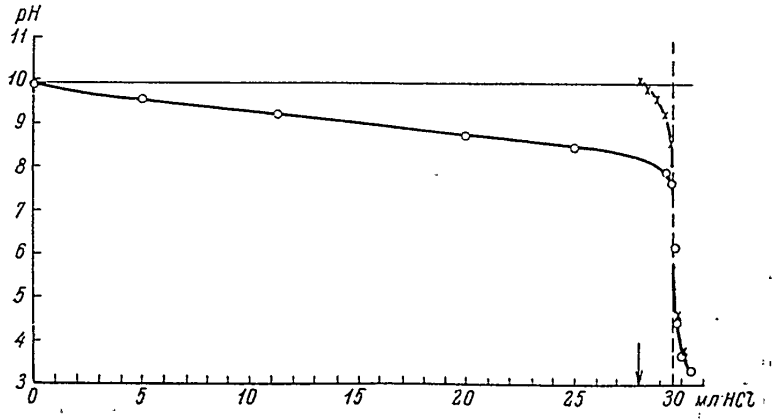

Рис. 6. Титрование смеси 10 мл 0,0973 н. раствора K_2SiO_3 и 20 мл 0,1 н. раствора $NaHCO_3$ 0,1 н. раствором HCl (о) и обратное титрование 0,1 н. раствором NaOH (х).

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Тем не менее для растворов, имеющих величины pH, соответствующие природным почвенным растворам, удается разграничить щелочность, обусловленную солями угольной кислоты и солями кремневой кислоты.

На рис. 4—7 представлены результаты титрования растворов, полученных смешением растворов бикарбоната натрия и кремневокислого калия в различных соотношениях.

Как и в приведенных выше случаях, на начальной стадии прямого титрования отражается неопределенность процесса выделения угольной кислоты. Перегиб на кривых выявляется отчетливо и отвечает исходной сумме ионов угольной и кремневой кислот. Перегибы на кривых

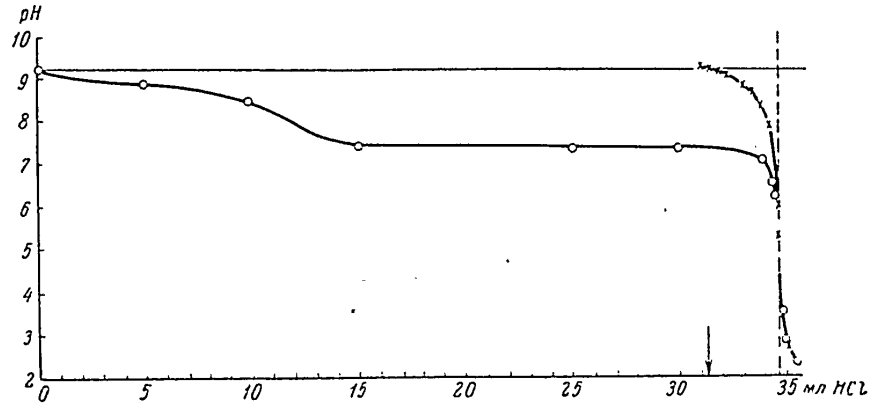

Рис. 7. Титрование смеси 15 мл 0,0973 н. раствора K_2SiO_3 и 20 мл 0,1 н. раствора $NaHCO_3$ 0,1 н. раствором HCl (о) и обратное титрование 0,1 н. раствором NaOH (х).

обратного титрования совпадают с перегибами кривых прямого титрования. Кривые обратного титрования пересекают прямые, отвечающие начальному значению pH на различных расстояниях от точек перегиба, определяемых концентрациями присутствующих ионов кремневой кислоты.

Исходные растворы имели тем более высокое значение pH, чем больше было взято отношение силиката к бикарбонату. Соответственно возрастает в них и доля кремневой кислоты, находящейся в виде ионов $HSiO_3^-$, как это показывают приведенные в табл. 2 соотношения, вычисленные из результатов титрования.

Таблица 2

Диссоциация кремневой кислоты

$NaHCO_3$ 0,1 н., мл	K_2SiO_3		pH	$HSiO_3^- + OH^-$	$HSiO_3^-$	$\frac{[HSiO_3] \cdot 100}{\Sigma SiO_2}$
	концентрация, экв./л	мл				
10	0,100	1	9,4	0,0075	0,0073	7,3
20	0,0973	5	9,53	0,055	0,054	11,1
20	0,0973	10	9,88	0,165	0,163	16,7
20	0,0973	15	10,15	0,340	0,336	23,0

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Полученные нами экспериментальные данные для диссоциации кремневой кислоты можно попытаться сопоставить с расчетными, основанными на литературных данных. Если для констант диссоциации кремневой кислоты принять значения $K_1=10^{-9}$ и $K_2=10^{-13}$, приведенные Б. П. Никольским и В. М. Гортиковым [24], то соотношения различных форм кремневой кислоты как функция величины pH может быть выражена в виде кривых, представленных на рис. 8. Из этих кривых следует, что только около pH 9,0 заметная, но относительно незначительная часть кремневой кислоты появляется в виде ионов $HSiO_3^-$. Ионы же $SiO_3^{=}$ могут существовать только при значениях pH больше 10,0, весьма редких в почвенных условиях.

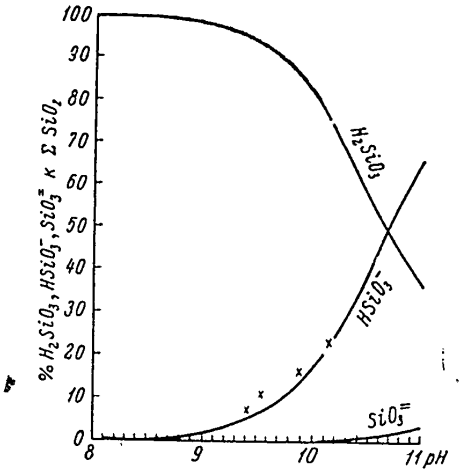

Рис. 8. Соотношение различных форм кремневой кислоты в зависимости от величины pH.

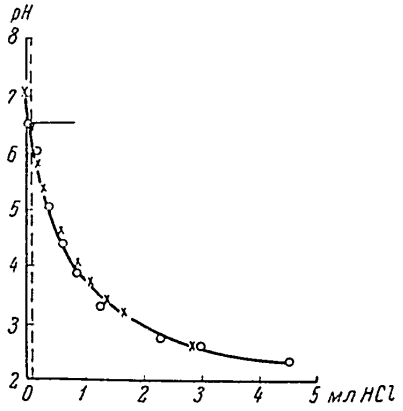

Рис. 9. 5 мл почвенного раствора сильно подзолистой почвы под ельником, горизонт A_0 (подстилка), титровалось 0,01 н. раствором HCl (о) и обратно — 0,01 н. раствором NaOH (х).

Наши экспериментальные данные нанесены на график в виде крестиков. Совпадение их с вычисленными нужно признать весьма близким, если иметь в виду указанные выше особенности кремневой кислоты и расхождения в литературных данных для ее констант диссоциации [26].

Таким образом, при всей условности констант диссоциации кремневой кислоты они могут быть приняты как эффективные, могущие приближенно определить взаимоотношение карбонатной и силикатной систем.

В основном это взаимоотношение может быть охарактеризовано тем, что кремневая кислота в условиях, соответствующих природным почвенным растворам, вытесняется из ее солей не только свободной угольной кислотой, но в значительной степени и гидрокарбонатными ионами.

Изучение конкретных условий карбонатного равновесия в почвенных растворах представляет собой в каждом отдельном случае — для каждого типа почв — особую проблему. В этой нашей методической работе мы ограничиваемся приведением только отдельных примеров, иллюстрирующих применение описываемых методов.

Один из крайних случаев характеризует результаты титрования почвенного раствора, выделенного из лесной подстилки под ельником на

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

сильно подзолистой почве (рис. 9).* Кривая прямого титрования (кружки) не дает сколько-нибудь заметных точек перегиба. Уже на основании ее формы можно судить об отсутствии солей угольной кислоты, которое не является очевидным при не очень низком значении pH раствора, равном 6,52. Кривая обратного титрования (крестики) повторяет кривую прямого титрования. Таким образом, в этом случае вся титровальная щелочность обусловливается солями нелетучих слабых, очевидно, органических кислот. Для такого раствора определение титровальной щелочности путем обычного титрования с индикатором, указывающим на конец титрования солей угольной кислоты, явилось бы, конечно, бессмысленным.

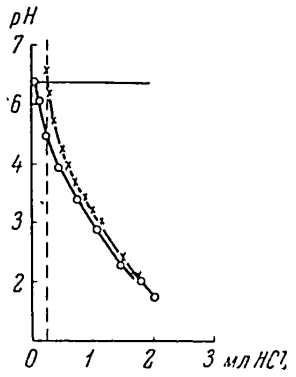

Рис. 10. 1 мл почвенного раствора дерново-подзолистой почвы под травяной растительностью, горизонт A_0, титровался 0,01 н. раствором HCl (о) и обратно — 0,01 н. раствором NaOH (х).

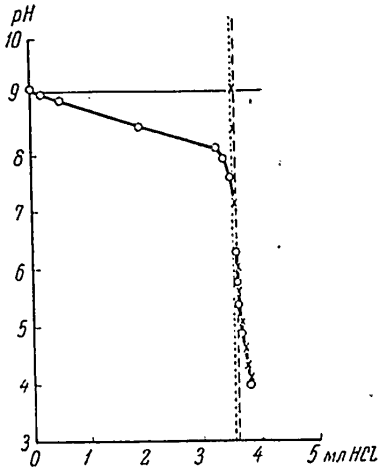

Рис. 11. 2 мл почвенного раствора содового солончака, гл. 10—20 (Убинская станция), титровалось 0,1 н. раствором HCl (о) и обратно — 0,1 н. раствором NaOH (х).

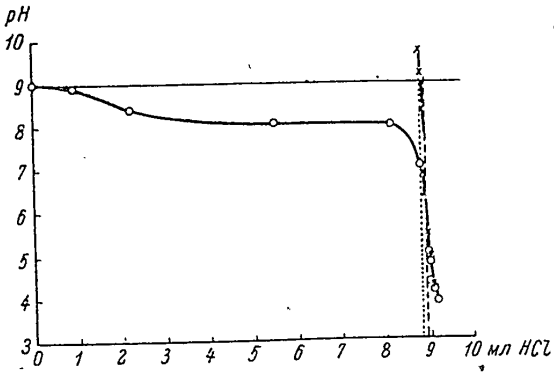

Рис. 12. 5 мл почвенного раствора содового солончака, гл. 0—10 (Убинская станция), титровалось 0,1 н. раствором HCl (о) и обратно — 0,1 н. раствором NaOH (х).

В случае раствора, выделенного из горизонта А дерново-подзолистой почвы под травянистой растительностью (рис. 10), кривые потенциометрического титрования указывают на наличие как солей угольной кислоты, так и солей нелетучих слабых кислот. Однако щелочность, обусловленная гидрокарбонатными ионами, незначительна.

* Этот образец почвы и следующий исследовались нами совместно с И. Н. Скрынниковой.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Другой крайний случай представляют результаты потенциометрического титрования почвенных растворов, выделенных из содовых солончаков (рис. 11 и 12).

Общая щелочность в этих растворах чрезвычайно велика: до 178 м-экв./л. Кривые титрования имеют тот же характер, что и кривые титрования чистых растворов углекислых солей. Кривые обратного титрования достигают начального значения pH в точках, весьма близких к точке эквивалентности. Доля щелочности, которая может быть отнесена за счет нелетучих слабых кислот, составляет всего около 1% от общей. Таким образом, даже в этих щелочных растворах участие ионов кремневой кислоты в образовании щелочности следует считать ничтожным, тем более, что эти почвенные растворы интенсивно окрашены органическим веществом и указанную долю можно отнести за счет солей органических кислот.

Следует, однако, иметь в виду, что в приведенных случаях вследствие наличия бикарбонатных ионов в большой концентрации равновесие

$$HCO_3^- + HSiO_3^- \rightleftarrows CO_3^{=} + H_2SiO_3$$

должно быть сильно смещено в правую сторону. В почвенных растворах, имеющих такую же щелочную реакцию, но меньшую концентрацию гидрокарбонатных ионов, доля кремневой кислоты в образовании общей щелочности может быть более значительной.

О «БИКАРБОНАТНОЙ» ТОЧКЕ ПРИ ТИТРОВАНИИ СОЛЕЙ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Величина карбонатной щелочности сама по себе не дает еще характеристики состояния карбонатного равновесия в почвенных растворах. В щелочных почвенных растворах часть карбонатной щелочности может быть обусловлена ионами нормальных карбонатов и их концентрация должна быть определена особо. Концентрация карбонатных ионов в почвенных растворах могла бы послужить важнейшим классификационным признаком для некоторых почв, гораздо более надежным, чем используемое для этой цели содержание карбонатов в водных вытяжках. К сожалению, надежных данных относительно концентрации карбонатов в почвенных растворах до сих пор не имеется.

При анализе почвенных растворов, как и при анализе водных вытяжек, применяется метод Вардера — титрование кислотой до исчезновения окраски фенолфталеина. Принимается, что в этой точке карбонаты переходят в бикарбонаты.

Точность метода Вардера неоднократно подвергалась критическому рассмотрению [27, 28]. Уже из кривой титрования раствора карбоната натрия (рис. 13) видна одна из причин, ограничивающих точность нахождения «бикарбонатной» (гидрокарбонатной) точки титрования. Крутизна кривой титрования вблизи бикарбонатной точки эквивалентности невелика. Она несколько меньше, чем для второй точки эквивалентности, но для этой последней величину скачка можно еще значительно увеличить, если удалять свободную углекислоту при титровании. При нахождении же бикарбонатной точки удаление углекислоты не допустимо, так как оно вызовет смещение этой точки. Однако одно это обстоятельство не исключает возможности нахождения точки эквивалентности с удовлетворительной точностью не только при потенциометрическом титровании,

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

но и при титровании с индикаторами, например со смешанным индикатором Симпсона [29].

Другой источник ошибок при титровании до «бикарбонатной» точки заключается в том, что парциальное давление углекислоты, отвечающее раствору в этой точке, обычно выше парциального давления углекислоты в воздухе. При спокойном стоянии растворы бикарбоната медленно теряют углекислоту, но эта потеря значительно ускоряется перемешиванием раствора, необходимым при титровании. Локальное значительное подкисление раствора, возникающее при прибавлении каждой капли кислоты, также способствует потере угольной кислоты. Для предотвращения по-

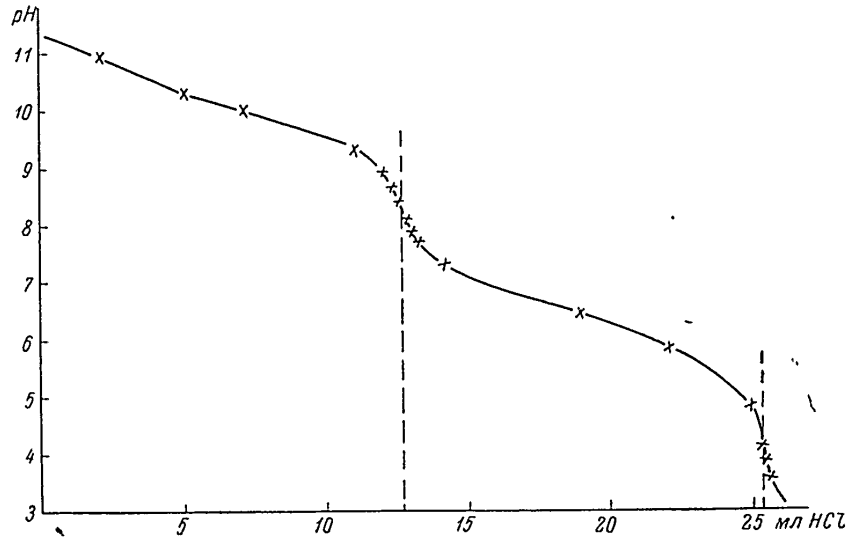

Рис. 13. Кривая титрования 0,01 н. раствора Na_2CO_3 0,00988 н. раствором HCl.

тери углекислоты рядом авторов предлагалось производить титрование в закрытых сосудах [28, 30] или под слоем парафинового масла, бензола и т. п. [31], но не было разработано достаточно надежной процедуры. Указанные источники ошибок становятся особенно ощутительными, если должны быть определены следы карбоната в бикарбонате. Попытку определения карбонатов в этих условиях можно считать безнадежной [27].

Весьма существенным является еще один, третий, источник ошибок, на который обычно не обращается внимания, но который в условиях анализа почвенных растворов может играть решающую роль. Речь идет об изменении pH в бикарбонатной точке в зависимости от концентрации раствора как в отношении бикарбоната, так и, особенно, в отношении посторонних электролитов.

Изменения pH в растворах бикарбоната различной концентрации исследовали Повней и Джордан [32]. Приведенные этими авторами величины pH растворов бикарбоната являются явно преувеличенными. Так, для 0,01 н. раствора дается значение pH 8,6 вместо истинного значения 8,3. Повидимому, в этих опытах имела место значительная потеря раствором угольной кислоты.

Ввиду того что и влияние посторонних электролитов на состояние растворов бикарбоната не изучено в достаточно широком интервале кон-

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

центраций, оказалось необходимым провести экспериментальные исследования в этом направлении, что имеет не только методическое значение, но и непосредственно связано с изучением карбонатного равновесия в засоленных почвах.

В качестве посторонних электролитов были взяты хлористый натрий и сернокислый натрий.

Приготовление реактивов

1. Бикарбонат натрия готовился насыщением углекислым газом насыщенного раствора химически чистого карбоната натрия. Насыщение производилось в воронке с шоттовской фильтровальной пластинкой, укрепленной в колбе Бунзена. Углекислый газ подавался через воронку снизу. Осадок бикарбоната промывался на этой же воронке холодной водой, насыщенной углекислым газом, и сушился в эксикаторе над фосфорным ангидридом. Воздух в эксикаторе замещался CO_2.

2. Хлористый натрий готовился осаждением его из насыщенного раствора химически чистой соли током хлористого водорода, который получался действием серной кислоты на концентрированную соляную кислоту. Осадок промывался водой на воронке с отсасыванием (при этом около двух третей его растворялось) и прокаливался при температуре 300°.

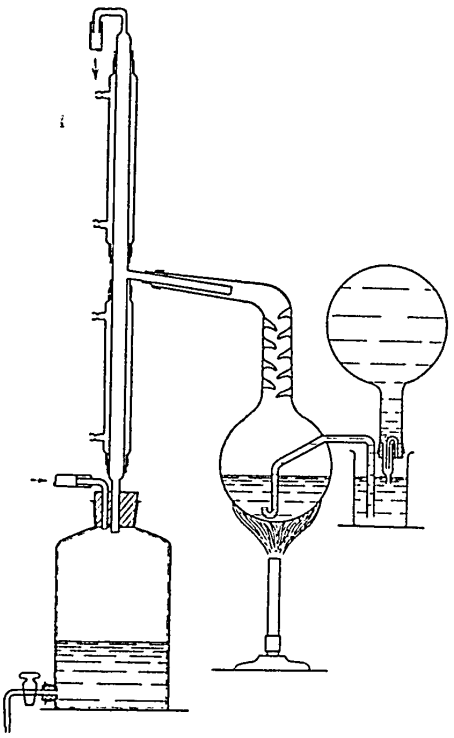

Рис. 14. Аппарат для получения бидистиллата, свободного от углекислоты.

3. Сернокислый натрий готовился путем троекратной перекристаллизации продажной химически чистой соли.

4. Дестиллированная вода вторично перегонялась в аппарате, изображенном на рис. 14. К перегоняемой воде добавлялись перманганат калия и окись кальция. Конденсация осуществлялась в оловянном холодильнике, через который продувался воздух, лишенный углекислоты. Вода собиралась в парафинированной склянке.

Методика измерений

Все операции, связанные со смешиванием, перенесением растворов и т. п., производились с возможными предосторожностями для изоляции от углекислоты воздуха и для избежания потерь углекислоты растворами.

Для каждой точки готовился отдельный раствор в пробирке из стекла пирекс емкостью 50 см³, закрываемой резиновой пробкой. Раствор выдерживался в водяном термостате, снабженном ламповым реле, при температуре 25° с точностью до 0.01°.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Стеклянные электроды, применявшиеся для измерений, калибровались для каждой серии опытов по 4 буферным растворам, имевшим pH 2,04, 3,97, 6,81, 9,18. Буферные растворы также выдерживались в водяном термостате. Каломельный полуэлемент, служивший для сравнения, находился в сосуде Дюара и температура его поддерживалась постоянной в процессе калибрования и измерений.

Результаты измерений

В первой серии измерений изучалась зависимость pH растворов бикарбоната натрия от разбавления. Растворы готовились разбавлением

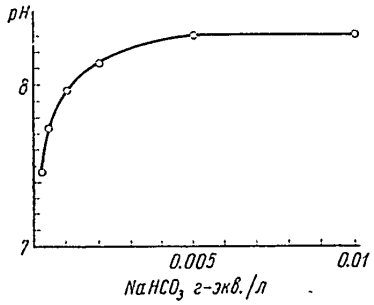

Рис. 15. Изменение pH в зависимости от концентрации раствора бикарбоната натрия.

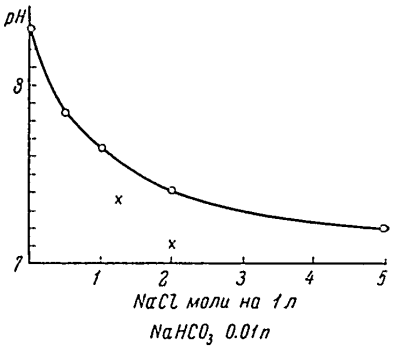

Рис. 16. Изменение pH в 0,01 н. растворе $NaHCO_3$ в зависимости от концентрации NaCl.

исходного 0,01 н. раствора бикарбоната бидистиллятом. Результаты, представленные на рис. 15, показывают, что, благодаря буферности системы в довольно широком интервале концентраций — до 0,005 г-экв./л — величина pH соответствует значению, принятому для фенолфталеиновой точки — 8,3, и только в более разбавленных растворах происходит снижение величины pH.

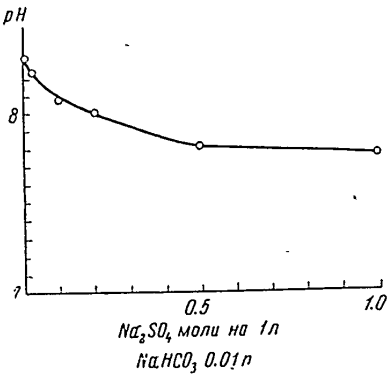

Рис. 17. Изменение pH в 0,01 н. растворе $NaHCO_3$ в зависимости от концентрации Na_2SO_4.

В гораздо большей степени на величине pH сказывается влияние посторонних электролитов в больших концентрациях. На рис. 16 и 17 показаны результаты измерения величины pH в растворах, содержащих бикарбонат натрия в постоянной концентрации, — 0,01 г-экв./л — и хлористый натрий или сернокислый натрий в возрастающих концентрациях. Максимальная концентрация хлористого натрия 5 м. на 1 л, а сернокислого натрия — 1 м. на 1 л. Влияние посторонних электролитов на величину pH весьма значительно. В присутствии 5 м. на 1 л хлористого натрия величина pH снижается до величины 7,19. В растворах сернокислого натрия, имевших меньшую концентрацию, снижение величины pH менее значительно.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Эти результаты показывают, что эквивалентная точка при титровании нормальных карбонатов до превращения их в бикарбонаты в присутствии электролитов не соответствует значению pH 8,3. Растворы, имеющие значительно более низкую величину pH, могут содержать нормальные карбонаты.

Явление понижения величины pH под влиянием посторонних электролитов может быть объяснено с помощью теории активности.

Величина pH раствора бикарбоната определяется уравнением:

$$\text{pH} = \frac{pK'_{a_1} + pK'_{a_2}}{2},$$

где — pK'_{a_1} и pK'_{a_2} — отрицательные логарифмы кажущихся констант диссоциации угольной кислоты. С возрастанием ионной силы растворов

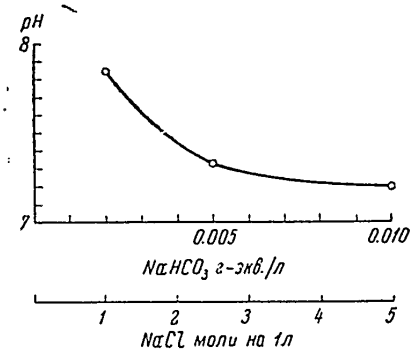

Рис. 18. Изменение pH в зависимости от концентрации $NaHCO_3$ и NaCl.

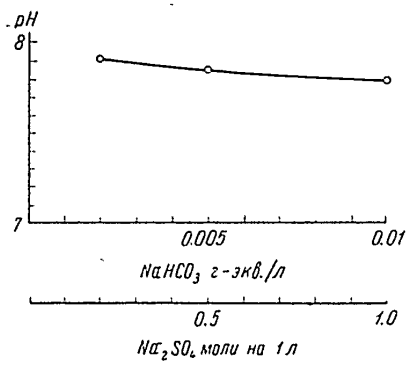

Рис. 19. Изменение pH в зависимости от концентрации $NaHCO_3$ и Na_2SO_4.

эта величина должна уменьшаться. Для констант диссоциации угольной кислоты в таком широком интервале концентраций нет надежных данных. Если пользоваться зависимостями, установленными для морской воды [1, 8, 34], то вычисленные значения pH получаются еще более низкими, чем найденные нами. Эти значения для растворов хлористого натрия показаны крестиками на рис. 16.

Влияние посторонних электролитов в больших концентрациях в большей степени сказывается на величине pH растворов бикарбоната, чем влияние концентрации самого бикарбоната. С этим связано кажущееся парадоксальным увеличение величины pH при разбавлении растворов, содержащих бикарбонат и посторонние электролиты в большой концентрации. На рис. 18 и 19 приведены данные, полученные для растворов, приготовленных разбавлением бидистиллятом растворов, содержащих бикарбонат натрия в концентрации 0,01 г-экв. на 1 л и хлористый натрий в концентрации 5 м. на 1 л или сернокислый натрий в концентрации 1 м на 1 л. При уменьшении концентрации растворов происходит значительное увеличение величины pH.

Этим эффектом можно объяснить явление повышения величины pH, наблюдаемое при разбавлении почвенных растворов засоленных почв в природных условиях, например при поливах [35].

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Приведенные данные показывают, насколько велики могут быть ошибки при определении карбонатной щелочности в почвенных растворах засоленных почв по методу Вардера. Вместе с тем применение к почвенным растворам засоленных почв метода расчета карбонатного равновесия невозможно до тех пор, пока не будет проведена работа по определению кажущихся констант диссоциации угольной кислоты в широком диапазоне концентраций растворов различного состава. Более реальным в настоящее время является подыскание прямых аналитических методов определения различных форм щелочности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ВЫДУВАНИЯ

Для характеристики состояния карбонатного равновесия в почвенных растворах кроме карбонатной щелочности, обусловленной солями угольной кислоты, должны быть определены в отдельности карбонатные или гидрокарбонатные ионы и свободная угольная кислота. В щелочных растворах обычно определяется концентрация карбонатных ионов и по разности вычисляется концентрация гидрокарбонатных.

Определение карбонатных ионов наряду с гидрокарбонатными по методу Вардера — прямым титрованием кислотой до превращения карбонатов в гидрокарбонаты — связано со значительными трудностями.

Перегиб на кривой титрования, отвечающий переходу карбонатных ионов в гидрокарбонатные, вообще не очень ясно выраженный, трудно обнаружить при значительном избытке бикарбонатных ионов. Величина pH, отвечающая этому перегибу, заметно меняется в зависимости как от концентрации солей угольной кислоты, так и от концентрации посторонних электролитов. Поэтому титрование с индикатором до определенного значения pH может привести к значительным ошибкам. Присутствие солей других слабых кислот, титрующихся одновременно, также исказит результаты определения карбонатных ионов.

Другой общеизвестный метод определения карбонатов в присутствии гидрокарбонатов — метод Винклера — заключается в обработке раствора избытком щелочи, осаждении карбонатов хлористым барием и титровании избытка щелочи соляной кислотой с фенолфталеином в качестве индикатора. Для вычисления концентраций карбонатов и гидрокарбонатов требуется параллельное определение общей карбонатной щелочности.

При определении карбонатов по методу Винклера обычным источником ошибок является растворение осадка карбоната бария при обратном титровании раствора кислотой. Эту ошибку можно в значительной степени уменьшить, если медленно прибавлять кислоту, возможно низкой концентрации, содержащую хлористый барий [36]. Уточняет определение также применение смешанного индикатора Симпсона [29].* Однако при непосредственном определении карбонатов по этому методу в почвенных растворах возникают новые погрешности: при большой концентрации электролитов в растворе — индикаторная ошибка, а в присутствии сульфатов — еще и ошибка за счет адсорбции гидроксильных ионов образующимся осадком сульфата бария.

Кольтгоф и Сендел [37] рекомендуют для элиминирования последней ошибки проводить холостой опыт: титрование щелочи кислотой с приба-

* 1 часть 0,1%-го водного раствора крезолрота и 3 части 0,1%-го водного раствора тимолблау.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

влением такого же количества сульфатов, какое имеется в испытуемом растворе. Введение такой поправки, естественно, связано со значительными практическими неудобствами.

Таким образом, наибольшие трудности в определении концентрации карбонатов и гидрокарбонатов рассмотренными основными методами вносит присутствие посторонних электролитов в больших концентрациях. Влияние солей нелетучих слабых кислот удается учесть при определении общей щелочности, выделив из нее карбонатную щелочность, обусловленную только солями угольной кислоты, но присутствие этих солей затрудняет определение в отдельности концентрации карбонатных ионов.

Вследствие этого более надежными могут явиться методы определения концентрации отдельных компонентов карбонатного равновесия, основанные на выделении углекислоты из раствора и определении ее после поглощения соответствующим реактивом. Этим путем может быть определено прежде всего общее количество углекислоты в растворе. Если, кроме того, определена карбонатная щелочность, то могут быть вычислены концентрации карбонатных и гидрокарбонатных ионов или концентрация гидрокарбонатных ионов и свободной углекислоты.* Кроме того, этим путем, как мы покажем далее, может быть определена и непосредственно концентрация гидрокарбонатных ионов или сумма гидрокарбонатных ионов и свободной углекислоты, если последняя также присутствует в растворе.

Поглощение углекислоты раствором щелочи, часто применяемое в различных случаях химического анализа, происходит довольно медленно. Часть газа при некоторой скорости прохождения может проскочить через поглощающий раствор. Включение дополнительных поглотительных склянок вызывает неудобства, особенно если учесть, что при обратном титровании мешает большой избыток щелочи, который неизбежно остается в контрольных склянках. Поэтому выгодно осуществлять поглощение в замкнутой системе, в которой газ циркулирует через испытуемый раствор и поглощающую жидкость.

ОБЪЕМНАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Один из приборов, примененных нами для выделения и поглощения углекислоты в замкнутой системе, изображен на рис. 20. Пробирки *А* и *Б* служат — одна для испытуемого раствора, другая для поглощающей жидкости. Трубка *С* наполнена натронным асбестом и с помощью кранов может быть включена последовательно с пробирками *А* и *Б* или изолирована от них. Циркуляция газа в системе производится с помощью пульсирующего поршневого насоса (рис. 21), изготовленного из стеклянного шприца, приводимого в движение

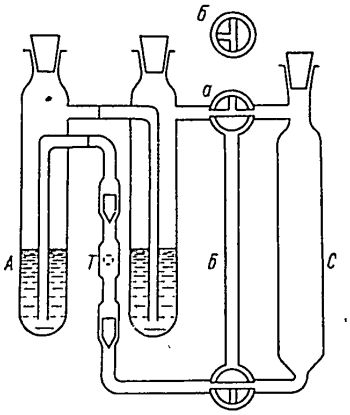

Рис. 20. Схема прибора для выделения и поглощения углекислоты в замкнутой системе. Объяснение в тексте.

* Последний случай мы здесь подробно не будем рассматривать, так как он имеет свои специфические особенности.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

патефонным мотором* с эксцентриком. Насос присоединяется к трубочке *Т*, имеющей два стеклянных притертых клапана, с помощью которых осуществляется односторонний ток газа через систему.

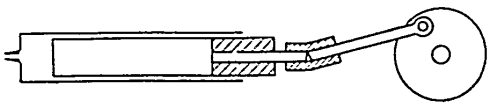

Рис. 21. Схема пульсирующего насоса.

Перед определением краны ставятся в положение *а* и через систему продувается воздух, освобождающийся в трубке *С* от углекислоты. Затем в пробирку *А* наливается испытуемый раствор, а в пробирку *Б* — титрованный раствор NaOH. При этом принимаются предосторожности против общения растворов с воздухом. После этого краны переводятся в положение *б* и в пробирку *А*, вынув на мгновение пробку, бросают кристаллик лимонной кислоты. Включается насос и в течение получаса производится циркуляция газа. Потом краны снова переводятся в положение *а*, пробирка *Б* нагревается на маленьком пламени до кипения и в нее вносятся 1 см³ горячего 1 м. раствора хлористого стронция (или хлористого бария) и 2 капли смешанного индикатора Симпсона. После охлаждения раствора при продолжавшемся продувании воздухом, лишенным углекислоты, избыток щелочи титруется из микробюретки 0,01 н. раствором соляной кислоты, содержащей хлористый стронций (или хлористый барий) в концентрации 1 м. на 1 л.

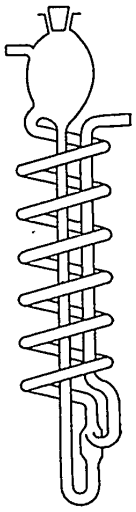

Рис. 22. Спиральный сосуд для поглощения углекислоты.

Соотношения между титрами кислоты и щелочи определяются холостым опытом, проводимым в тех же условиях.

Хотя циркуляция газа в замкнутой системе и гарантирует от потери угольной кислоты, желательно обеспечить более тесный контакт пузырьков газа с поглощающим раствором. С этой целью нами применялся также спиральный поглотительный сосуд, изображенный на рис. 22, обладающий

Таблица 13

Определение CO_2 в растворе Na_2CO_3 методом выдувания

№ опыта	Взято в пробирку для разложения: мл Na_2CO_3 0,0100 н.	Взято в пробирку для разложения: что соответствует мл HClO 0,0895 н.	Взято в поглотительную пробирку: мл NaOH 0,00947 н.	Взято в поглотительную пробирку: что соответствует HCl 0,00895 н.	Пошло на обратное титрование мл HCl 0,00895 н.	мл HCl 0,00895 н., эквивалентные поглощенной углекислоте	Ошибка, %
1	4,00	4,47	5,00	5,29	0,81	4,48	—0,2
2	4,00	4,47	5,00	5,29	0,78	4,51	+0,4
3	4,00	4,47	5,00	5,29	0,77	4,52	+0,6
4	4,00	4,47	5,00	5,29	0,85	4,44	—1,1
5	4,00	4,47	5,00	5,29	0,78	4,51	+0,4
6	4,00	4,47	5,00	5,29	0,77	4,52	+0,6
7	4,00	4,47	5,00	5,29	0,83	4,46	—0,6
					Среднее . . .	4,49	±0,5

* В экспедиционных условиях мы пользовались моторчиком с редуктором, питавшимся от 6-вольтового аккумулятора.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

высокой эффективностью [38]. Нагревание этого сосуда при осаждении карбонатов производится путем погружения в сосуд с горячей водой.

Результаты определения CO_2 в растворе Na_2CO_3 описанным методом приведены в табл. 3. Раствор Na_2CO_3 готовился на бидистиллате, лишенном CO_2.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Описанная методика определения общего количества угольной кислоты хотя и приводит к удовлетворительным результатам, однако не безупречна. В частности, недостаточно определенным является момент, когда выделение угольной кислоты из раствора можно считать законченным, — обычно из предосторожности процесс циркуляции продолжается дольше, чем это действительно необходимо. Кроме того, хотя описанный метод требует для анализа небольших количеств испытуемого раствора, было бы желательно получить возможность определять еще меньшие количества углекислоты, особенно при анализе почвенных растворов подзолистых почв.

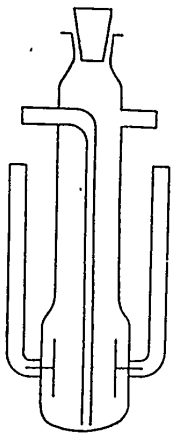

Рис. 23. Сосуд для кондуктометрического определения углекислоты.

Значительные перспективы в усовершенствовании метода открываются, если обратиться к кондуктометрическому методу анализа. Кондуктометрический метод определения концентрации поглощающего раствора позволяет непрерывно следить за ходом поглощения и определять момент его окончания. Кроме того, применение этого метода исключает ряд операций (осаждение, титрование) и связанные с ними источники ошибок.

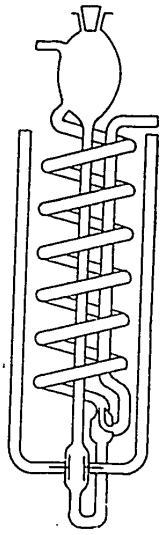

Рис. 24. Спиральный сосуд для кондуктометрического определения углекислоты.

Метод измерения электропроводности применяется для определения CO_2 в промышленной и санитарной химии при непрерывном и автоматическом анализе газов [39—41].

Кондуктометрический метод применялся также для определения общего количества угольной кислоты в минеральных водах Н. А. Огильви и А. К. Калье [42]. Оба эти автора поглощали выделяемую из воды угольную кислоту раствором барита. Техника поглощения была обычной — с однократным пропусканием газа через поглотитель. Техника измерения электропроводности также была общепринятой.

Нам представлялось целесообразным, во-первых, применить и в этом случае принцип поглощения углекислоты в замкнутой системе, а во-вторых, ввести некоторые усовершенствования в метод измерения электропроводности.

Поглотительные сосуды для кондуктометрического определения выделяемой углекислоты отличались от описанных выше только тем, что в них введены платиновые электроды. Такие сосуды изображены на рис. 23 и 24. Техника выделения углекислоты остается неизменной.

Изменение электропроводности раствора щелочи при поглощении углекислоты может составить всего несколько процентов от начальной величины, так как всегда необходим избыток щелочи в поглотителе и этот

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

избыток может оказаться настолько большим, что изменение электропроводности будет незначительным. Во всяком случае желательно измерять электропроводность с точностью до 0,1% с тем, чтобы при десятикратном избытке щелочи изменение сопротивления, соответствующее измеряемому количеству углекислоты, могло быть найдено с точностью до 1%.

Современная прецизионная техника измерения электропроводности позволяет достигнуть чувствительности схемы порядка сотых долей процента и менее [43, 44]. Такая высокая точность не является необходимой, так как при измерении объемов растворов и даже при ничтожном проникновении углекислоты из воздуха в аппарат при вливании растворов возникают бо́льшие погрешности.

Мы применяли для измерения электропроводности описанную нами установку [45], включающую звуковой генератор, усилитель и катодный осциллограф.

Задачу определения электропроводности в условиях данного анализа облегчает то обстоятельство, что можно применять концентрации поглотителей, удобные для измерения электропроводности. Кроме того, можно подобрать и оптимальные электрические постоянные для сосудов. Это позволяет не вводить в схему компенсации емкостей, применяемой при измерениях в широком диапазоне концентраций.

ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При объемном определении выделяемой углекислоты для поглощения предпочтительно применение раствора едкого натрия. Это дает возможность получить осаждением в горячем растворе крупнокристаллический осадок углекислого бария, труднее растворяющийся во время титрования избытка щелочи кислотой.

Можно было предположить, что и при кондуктометрическом определении едкий натрий может иметь некоторые преимущества перед гидроокисью бария, так как образование твердой фазы, различная ее растворимость в зависимости от степени дисперсности и оседание твердых частиц на поверхности электродов могли, казалось, создать неопределенность в условиях анализа.

Однако при применении едкого натрия изменение электропроводности вследствие поглощения углекислоты не является линейным, так как вместо исчезающих гидроксильных ионов появляются карбонатные и гидрокарбонатные ионы в меняющемся соотношении.

Если же для поглощения использовать гидроокись бария, то его электропроводность меняется почти пропорционально количеству поглощенной углекислоты, поскольку образующийся карбонат бария трудно растворим. Кроме того, изменение электропроводности здесь больше, чем при применении едкого натрия. Влияние же отрицательных факторов, которого мы опасались, не обнаруживается заметным образом.

Количество поглощенной углекислоты может быть найдено графически или путем вычисления на основании предварительного исследования серии растворов с известной концентрацией.

Начальные отсчеты электропроводности поглощающего раствора могут колебаться вследствие поглощения углекислоты из воздуха при перепесении в аппарат. Мы пользовались пипетками, снабженными предохранительными трубками с аскаритом. Перед наполнением пипетка продувалась воздухом, лишенным углекислоты. Эти предосторожности не исключали, однако, небольших колебаний в первоначальных отсчетах

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

электропроводности. Чтобы по возможности элиминировать эти колебания, необходимо вычислять разность между начальной электропроводностью раствора и электропроводностью после поглощения им углекислоты. Именно эту разницу в удельных электропроводностях ($\Delta\varkappa$) и следует рассматривать как функцию количества углекислоты при измерениях как со стандартными, так и с испытуемыми растворами.

Если обозначить через X концентрацию раствора в миллиэквивалентах угольной кислоты на 1 л, через V объем поглощающего раствора и v объем испытуемого раствора, а $\Delta\varkappa$ — разность в удельных электропроводностях раствора барита до и после поглощения углекислоты, то

$$X = \Delta\varkappa \cdot K\frac{V}{v} \cdot 1000.$$

Величина K — коэффициент, равный $\frac{c}{\varkappa}$, где $\varkappa$ и c — удельная электропроводность и нормальность раствора барита.

Величина K меняется в зависимости от нормальности раствора барита, как это показано в табл. 4, вычисленной по литературным данным [40, 46].

Таблица 4

Удельная электропроводность растворов барита ($T = 25°$ С)

Нормальность	Удельная электропроводность	K
0,0005	0,000125	4,00
0,001	0,000247	4,05
0,002	0,000490	4,08
0,005	0,00120	4,17
0,020	0,00453	4,43
0,050	0,01073	4,66
0,070	0,01467	4,77
0,100	0,02036	4,92
0,200	0,03828	5,22

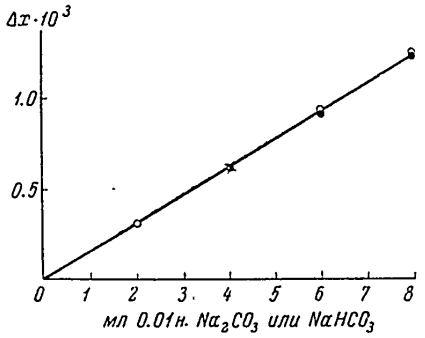

Рис. 25. Изменение электропроводности раствора барита при поглощении углекислоты, выделенной разложением карбоната (о) и бикарбоната (·) натрия.

Тем не менее в узком диапазоне концентраций изменение величины K незначительно, и для данного начального раствора барита величина K может быть принята постоянной, если углекислотой связывается относительно небольшая его доля.

Наиболее надежным является экспериментальное определение величины K для данного раствора барита по изменению электропроводности после поглощения известного количества углекислоты в тех же условиях, в которых производится анализ.

Некоторые результаты таких измерений со стандартными растворами углекислого натрия приведены в табл. 5 и на рис. 25 (отмечены кружками).

Поглощение производилось в спиральном сосуде (рис. 24), содержавшем 15 мл $\approx$ 0,01 н. раствора $Ba(OH)_2$.

Как видно из данных табл. 5, постоянство величины K сохраняется в среднем с точностью 0,6% и этой же величиной определяется точность анализа. Найденное нами значение $K = 4{,}31$ в точности совпадает со значением этой величины, принятым Б. Брунсом, Г. Брауде и Д. Циклис [40] при кондуктометрическом определении углекислоты в воздухе.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 5

Изменение электропроводности растворов барита после поглощения CO_2 из стандартного 0,01 н. раствора Na_2CO_3

№ опыта	Na_2CO_3, мл	$Ba(OH)_2$, мл	$x_0 \cdot 10^3$	$x_0 \cdot 10^3$	$\Delta x_0 \cdot 10^3$	K	Отклонение, %
1	2	15	2,148	1,838	0,310	4,30	—0,2
2	4	15	2,149	1,535	0,614	4,34	+0,8
3	6	15	2,168	1,238	0,930	4,30	—0,2
4	6	15	2,162	1,242	0,920	4,35	+0,9
5	8	15	2,169	0,919	1,250	4,27	—0,9
	Среднее . .	—	—	—	—	4,31	±0,6%

Однако интервал концентраций барита 0,01—0,002 н., в котором эти авторы допускают применение этого коэффициента, представляется слишком широким.

Таким образом, при концентрации $Ba(OH)_2$, близкой к 0,01 н., для вычисления суммарной концентрации угольной кислоты может быть применено соотношение

$$X = \Delta x \cdot 4{,}31 \cdot \frac{V}{v} \cdot 1000.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИКАРБОНАТНОЙ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

С помощью объемного и кондуктометрического методов, аналогичных описанным выше, может быть определено не только суммарное количество угольной кислоты, но и в отдельности бикарбонатная угольная кислота или сумма бикарбонатной и свободной углекислоты, если последняя также присутствует в растворе.

Ограничимся пока рассмотрением случая, когда количество свободной углекислоты настолько мало, что им можно пренебречь.

При обработке раствора, содержащего бикарбонатные и карбонатные ионы, избытком хлористого бария протекают реакции:

$$CO_3^{=} + Ba^{++} \rightarrow BaCO_3 \downarrow;$$
$$2HCO_3^{-} + Ba^{++} \rightarrow BaCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O.$$

Если угольная кислота удаляется из раствора, то последняя реакция протекает до конца и дает, следовательно, количество угольной кислоты, эквивалентное бикарбонатной щелочности. Таким образом, в одной и той же пробе путем последовательной обработки раствора хлористым барием и кислотой могут быть найдены сначала концентрация гидрокарбонатных ионов, а затем общее количество угольной кислоты.

Обозначим через a миллиэквиваленты щелочи в расчете на 1 л раствора, связавшейся углекислотой, выделившейся при обработке хлористым барием по реакциям:

$$2HCO_3^{-} + Ba^{++} \rightarrow BaCO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O;$$
$$CO_2 + 2OH^{-} + Ba^{++} \rightarrow BaCO_3 + H_2O;$$

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

b — миллиэквиваленты щелочи, пошедшей на нейтрализацию всей угольной кислоты, выделившейся при избыточном подкислении раствора:

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O;\ CO_2 + 2OH^- + Ba^{++} \rightarrow BaCO_3 + H_2O;$$

$$CO_3^{=} + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O;\ CO_2 + 2OH^- + Ba \rightarrow BaCO_3 + H_2O;$$

c — общую щелочность в миллиэквивалентах кислоты на 1 л раствора:

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O;$$

$$CO_3^- + 2H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O.$$

Тогда концентрация гидрокарбонатных ионов может быть найдена из соотношений:

$$(HCO_3^-)\ \text{м-экв./л} = a = b - c,$$

а концентрация карбонатных ионов из соотношений:

$$(CO_3^{=})\ \text{м-экв./л} = c - a = 2c - b = b - 2a.$$

При кондуктометрическом определении выделяемой углекислоты величины a и b равны:

$$a = \Delta\varkappa_a \cdot K \frac{V}{v} \cdot 1000,$$

$$b = \Delta\varkappa_b \cdot K \frac{V}{v} \cdot 1000,$$

где $\Delta\varkappa_a$ и $\Delta\varkappa_b$ — изменения удельной электропроводности барита при обработке раствора, соответственно, хлористым барием и кислотой.

Таким образом, для определения концентраций карбонатных и бикарбонатных ионов достаточно произвести два из трех возможных анализов. Проще всего определить общую щелочность и суммарную углекислоту. Если есть основание предполагать, что часть общей щелочности обусловлена не солями угольной кислоты, то необходимо карбонатную щелочность определить описанным выше методом обратного потенциометрического титрования. Если объем раствора ограничен, то выгодно определить гидрокарбонатную и общую углекислоту методом выдувания из одной пробы.

Если в растворе присутствуют гидрокарбонатные ионы и свободная углекислота и количество карбонатных ионов настолько мало, что им можно пренебречь, то при обработке раствора хлористым барием выделяется половина углекислоты бикарбонатов и свободная углекислота. При подкислении раствора выделяется вся углекислота бикарбонатов и свободная углекислота. Титровальная щелочность соответствует концентрации бикарбонатов.

Таким образом в этом случае величина a соответствует реакциям:

$$2HCO_3^- + Ba^{++} \rightarrow BaCO_3 + CO_2 + H_2O;\ CO_2 + 2OH^- + Ba^{++} \rightarrow BaCO_3 + H_2O$$

$$CO_2 + 2OH^- + Ba^{++} \rightarrow BaCO_3 + H_2O;$$

величина b

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O;\ CO_2 + 2OH^- + Ba^{++} \rightarrow BaCO_3 + H_2O;$$

$$CO_2 + 2OH^- + Ba^{++} \rightarrow BaCO_3 + H_2O,$$

а величина c

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O.$$

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Следовательно, концентрации гидрокарбонатных ионов и свободной углекислоты могут быть найдены из соотношений:

$$(HCO_3^-)\ \text{м-экв./л} = c = b - a$$

и

$$(CO_2)\ \text{м/л} = \frac{a-c}{2} = \frac{b-2c}{2} = \frac{2a-b}{2}.$$

Одновременное присутствие свободной углекислоты и карбонатных ионов в заметных количествах возможно только в очень узкой области pH — вблизи от бикарбонатной эквивалентной точки. В чистых растворах бикарбоната около 2,5% его гидролизуется с образованием эквивалентных количеств угольной кислоты и карбонатных ионов. При отклонении от эквивалентной точки на 0,3 единицы pH это количество уменьшается до 1%.

Описанным методом невозможно определить в отдельности концентрацию свободной угольной кислоты и карбонатных ионов, а можно вычислить только разность между ними из соотношения:

$$2(H_2CO_3)\ \text{м/л} - (CO_3^=)\ \text{м-экв./л} = a - c.$$

В растворе чистого бикарбоната эта разность, очевидно, равна нулю и вся углекислота определяется как бикарбонатная.*

Проверкой описанного метода могут служить результаты опытов по определению углекислоты в растворах бикарбоната натрия, приведенные в табл. 6 и нанесенные в виде точек на рис. 25.

Таблица 6

Определение углекислоты, выделяемой из растворов бикарбоната натрия при последовательной обработке хлористым барием и кислотой

№ опыта	Раствор $NaHCO_3$ 0,01 н., мл	$Ba(OH)_2$ 0,01 н., мл	$x_0 \cdot 10^3$	$x \cdot 10^3$	$\Delta x \cdot 10^3$	HCO_3^-, м-экв./л	$2\Sigma CO_2$, м/л	Ошибка, %
1	4	15	2,132	1,520	0,612	9,90	—	—1,0
2	4	15	2,132	0,894	1,238	—	20,00	±0,0
3	4	15	2,141	1,518	0,623	10,08	—	+0,8
4	4	15	2,141	0,901	1,240	—	20,05	+0,2
						Средняя ошибка . . .		±0,5%

Раствор бикарбоната натрия готовился с предосторожностями, описанными на стр. 125.

В опытах 1 и 3 (табл. 6) бикарбонат разлагался избытком хлористого бария. В опытах 2 и 4 оставшаяся угольная кислота вслед за этим выделялась разложением лимонной кислотой без смены барита в поглотителе.

Если воспользоваться найденным выше значением для $K=4{,}31$, то ошибка в определении концентраций, отвечающих бикарбонатной щелочности и общему количеству углекислоты, составляет в среднем 0,5%.

Описанный метод применялся нами как в объемной, так и в кондуктометрической модификации при изучении карбонатного равновесия в почвенных растворах засоленных почв.

* Определение концентрации свободной углекислоты в этом случае возможно только методом определения ее парциального давления [8].

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Вернадский. Очерки геохимии. 4-е изд., Горгеонефтеиздат, 1934.
2. В. И. Вернадский. История природных вод, ч. 1, вып. 11. Л., 1934.
3. Л. Н. Гендерсон. Среда жизни. Л., 1924.
   Lundengårdh H. Der Kreislauf d. Kohlensäure in d. Natur. 1924.
4. Б. Б. Полынов. Кора выветривания, ч. 1. Изд. АН СССР, Л., 1934.
5. Е. В. Бобко и Д. В. Дружинин, Тр. ШПУ, 1925, вып. 27.
6. R. F. Reitmeir, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 15, 393, 1943.
7. B. T. Mulvani, A. G. Pollard, Ind. Journ. Agric. Sc., 1939, IX, 3, 473—502.
8. K. Buch, H. W. Harwey, H. Wartenberg, S. Gripenberg, Rapports et procées verbaux de Reunions, Sept. 1932, LXXI.
9. С. В. Бруевич. Методика химической океанографии. М.—Л., 1933.
10. В. М. Левченко. Тр. I Всесоюзной конференции по физико-химическому анализу АН СССР, 1933.
11. П. А. Крюков, Гидрохим. матер., 1948, XIV.
12. D. C. McKinney, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 1931, 3, 2, 192.
13. К. К. Гедройц. Химический анализ почвы. М.—Л., 1932.
14. McClendon, Journ. Biol. Chem., 1917, 30, 265.
15. В. М. Гортиков, Т. Б. Форш, Тр. Гос. Гидролог. инст., 1936, вып. 3, стр. 45.
16. B. Groag, Biochem. Ztschr., 1932, 244, 294.
17. П. А. Крюков, Е. Д. Коларова, Почвоведение, 1939, № 12, стр. 76.
18. В. А. Ковда. Происхождение и режим засоленных почв, т. 1. М.—Л., 1946.
19. А. А. Роде. Почвоведение, 1941, № 3, стр. 103.
20. D. S. McKinney a. A. M. Amorosi, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 1944, 16, 315.
21. П. А. Крюков, Гидрохим. матер., 1954, XXII, 96.
22. K. Buch, Nature, 1933, 131, 688.
23. Kasim Tulus, Rev. faculté sci univ. Istanbul, 9A, № 1, 61—3, 1944 (Цит. по: Chem. Abstr.).
24. Б. П. Никольский, В. М. Гортиков. Значение pH для анализа природных вод. Современные физикохимические методы химического анализа. Л., 1935.
25. Hägg, Z. anorg. Chem., 1926, 155, 20.
26. O. Ioshinaga, K. Kawagaki, Rh. Kadoga, Journ. Chem. Soc. Japan, 1943, 64, 718. (Цит. по Chem. Abstr.).
27. A. A. Benedetti-Pichler, M. Cefola a. B. Waldman, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 1939, 11, 6, 327.
28 J. Tillmans, O. Heublin, Z. angew. Chem., 1911, 24, 874.
29. S. G. Simpson, Ind. Eng. Chem., 1924, 16, 709.
30. J. Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc., 1916, 38, 947.
31. F. Čuta a. K. Kámen, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 1939, 11, 77—84. (Цит. по: Chem. Abstr., 33, 6196).
32. I. Powney a. D. O. Jordan, Journ. Soc. Chem. Ind., 1937, 56, 133.
33. П. А. Крюков, Тр. Почв. инст. АН СССР, 1939, XX, стр. 96.
34. K. Buch, Acta Acad. Aboensis, Mat. et Phys., 1938, 11, № 5.
35. В. А. Ковда, П. И. Шаврыгин, Т. А. Гевельсон, Почвоведение, 1944, № 2—3, 65—71.
36. O. Ripl, Z. anal. Chem., 120, 7—8, 254.
37. И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендел. Количественный анализ. М.—Л., 1948.
38. W. MartinMc K. a J. K. Green, Ind. Eng Chem , Analyt. Ed., 1933, 5, 2, 114.
39. М. П. Матвеев, Ю. Б. Пронин, О. И. Фрост, Журн. прикл. хим., 1930, 3, 1223.
40. Б. Брунс, Г. Брауде, Д. Циклис, Журн. аналит. хим., 1947, II, 5, стр. 294.
41. А. Эйкен. Физико-химический анализ в производстве. Л., 1936.
42. А. К. Кальс. Сов. здравоохранен. Туркмении, 1940, № 2, стр. 67—70.
43. В. К. Семенченко. Физическая теория растворов. М.—Л., 1941.
44. W. F. Luder, Journ. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 89—95.
45. П. А. Крюков, Гидрохим. матер., 1954, XXII, 104.
46. Справочник физ., хим. и техн величин, 1932, IV

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР,
г. Новочеркасск

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

И. А. ГОНЧАРОВА

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ БРОМА И ИОДА ПРИ АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ВОД

В последнее время в связи с интенсивным изучением химии рассеянных элементов наблюдается повышенный интерес к методике определения ионов Br' и J'. Интерес этот диктуется огромной ролью рассеянных элементов в геохимических, биохимических и биогеохимических процессах.

Содержание ионов Br' и J' в 1 л природной воды колеблется от десятых долей микрограмма до десятков и сотен миллиграммов.

Для определения малых количеств Br' и J' предложено большое число методов, основанных на самых разнообразных принципах [1].

Судя по данным, имеющимся в литературе, особого внимания заслуживает объемный иодометрический метод определения ионов Br', основанный на окислении Br' до BrO_3' гипохлоритом в кислом растворе. Этот метод приложим к определению очень малых количеств ионов Br' в присутствии большого количества ионов Cl' и отличается высокой точностью.

Для определения ионов J' наиболее широкое распространение получил объемный иодометрический метод, основанный на окислении J' в JO_3' бромной водой.

Задачей настоящей работы было установить условия определения ионов Br' и J' в водах с различным ионным составом и минерализацией вышеуказанными методами.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ БРОМА

Метод с применением гипохлорита основан на том, что хлорноватистая кислота, выделяющаяся в растворе гипохлорита, при подкислении окисляет Br' в BrO_3' по следующей реакции:

$$Br' + 3HClO \rightarrow BrO_3' + 3H^{\cdot} + 3Cl'.$$

Полученный BrO_3' определяют иодометрически в кислом растворе

$$BrO_3' + 6J' + 6H^{\cdot} \rightarrow 3J_2 + 3H_2O + Br';$$
$$3J_2 + 6Na_2S_2O_3 \rightarrow 6NaBr + 3Na_2S_4O_6.$$

Ван-дер-Мейлен [2] для количественного окисления Br' в BrO_3' рекомендует применять избыток гипохлорита в присутствии угольной или борной кислоты при достаточно большом содержании хлорида натрия и при нагревании до 80—90°. Избыток гипохлорита после количественного

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

превращения Br' в BrO_3' разрушается перекисью водорода, избыток которого в свою очередь разлагается кипячением. Для каталитического разложения перекиси водорода прибавляется несколько капель 0,05%-го раствора осмиевой кислоты.

Ван-дер-Мейлен указывает также на возможность применения формиата натрия вместо перекиси водорода.

Гипохлоритный метод, детали которого в дальнейшем подвергались изменениям, применялся многочисленными исследователями к определению ионов Br' в различных объектах. В табл. 1 даны условия определения Br' гипохлоритным методом, рекомендуемые различными авторами.

Как видно из данных табл. 1, гипохлоритный метод был применен к определению Br' в количестве от 0,5 γ до 50,0 мг; условия определения весьма разнообразны.

В работах авторов, приведенных в табл. 1, рассматривается также влияние различных веществ на результаты определения Br'.

И о н ы и о д и д а, находясь в растворе совместно с ионами Br', в условиях гипохлоритного метода количественно окисляются в JO' и обусловливают получение преувеличенного содержания Br'. Поэтому Е. и В. Буркер [9] определяют общее содержание ионов Br' и J', а в отдельной навеске J'; содержание бром-иона определяют по разности. Этот прием практикуется многими исследователями.

Л. С. Селиванов [12] предложил метод раздельного титрования JO_3' и BrO_3', основанный на том, что реакция между JO_3' и J', прибавленным перед титрованием к исследуемому раствору, протекает значительно быстрее, чем реакция между BrO_3' и J', и идет в значительно менее кислой среде. Пользуясь этим, Л. С. Селиванов титрует сначала иод, выделенный иодатом в умеренно кислой среде, а затем иод, выделенный броматом. Второй процесс требует дополнительного подкисления реакционной смеси и добавки молибдата аммония, каталитически ускоряющего реакцию.

Х л о р а т н ы е и о н ы являются наибольшей помехой при определении Br'. Они всегда содержатся в исследуемом растворе в большем или меньшем количестве, так как частично образуются в процессе приготовления и хранения гипохлорита, частично в процессе окисления, чему благоприятствует высокая температура раствора. Хлоратные ионы реагируют с иодидом так же, как BrO_3' и JO_3', и выделяют свободный иод, что вызывает излишний расход тиосульфата. По Л. С. Селиванову [12], устранить вредное действие ионов ClO_3' можно путем увеличения различия в скоростях реакции между ионами ClO_3' и J' и BrO_3' и J', что достигается созданием необходимой величины pH раствора и устранением из процесса хлор-иона, который каталитически ускоряет реакцию между ClO_3' и J', но не BrO_3' и J' (окисление ведется в отсутствие хлорида натрия и раствор подкисляется серной кислотой вместо соляной). По данным Л. С. Селиванова, этими мерами удается добиться различия в скоростях отдельных реакций, достаточного для надежного определения Br' в присутствии образующегося ClO_3', и устранить поправку на холостое определение, учитывающее расход тиосульфата на реакцию между ClO_3' и J'.

Х л о р и д н ы е и о н ы. Ван-дер-Мейлен [2] установил, что для количественного окисления Br' в BrO_3' посредством гипохлорита нужно присутствие достаточно большого количества хлорида натрия.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Е. и В. Бурксер [9], Ф. П. Зоркин [3], В. Л. Хухия [10] и другие авторы [4, 5, 6, 8] окисляют Br' в присутствии хлорида натрия и получают хорошие результаты. Л. С. Селиванов [12] считает, что прибавление хлорида натрия вредит определению, так как ускоряет течение реакции между ClO_3' и J', что приводит к получению повышенных результатов (см. хлоратные ионы). Г. Г. Виллард и Г. А. Гейп [11], В. Ротэ [13] определяют бромиды в рассолах и минеральных водах в отсутствие добавки хлорида натрия, считая, очевидно, достаточным содержание Cl' в исследуемом образце. Мы не располагаем оригинальными работами, а по рефератам, которые имелись в нашем распоряжении, мы не установили, определялся ли Br' также в чистых растворах бромида в отсутствии хлорида и какие получены при этом результаты.

Ионы магния, при наличии их более 10 мг во взятом для анализа объеме раствора, по данным В. Л. Хухия [10], делают определение Br' неточным.

Железо мешает определению. В. Л. Хухия [10] рекомендует предварительно удалять выпариванием 25—50 мл исследуемого раствора до 6 мл с добавкой нескольких капель щелочи (около 2 н.). Б. Б. Броди и М. М. Фридман [14] рекомендуют осаждать железо прибавлением фосфата перед концом титрования.

Сульфид натрия, по данным В. Л. Хухия [10] при присутствии его в анализируемом объеме, в количестве, превышающем 5 мг, делает определение бромида неправильным.

В минеральных водах рассольного характера могут находиться значительные количества хлоридных ионов и ионов кальция, а также сульфатных ионов и ионов натрия. В. Л. Хухия [10] установил, что 0,5 г хлорида кальция и 0,1 г сульфата натрия во взятом для анализа объеме не влияют на точность определения ионов брома.

1. Определение содержания ионов брома в чистом растворе бромида калия

Для работы применялись следующие реактивы.

Раствор бромида калия приготовляли из химически чистого препарата гарантированной чистоты. Титрование 0,05 н. раствором $AgNO_3$ в присутствии флюоресцеина дало 99,9% Br' по отношению к вычисленному его содержанию в отвешенном количестве KBr. Этот раствор бромида калия содержал 1000 γ Br' в 1 мл. Разведением его получали растворы, содержащие 100, 10 и 1,0 γ Br' в 1 мл. Отмеривание раствора для анализа производили калиброванной пипеткой.

Химически чистая соляная кислота, уд. веса 1,19, перегнанная после добавления нескольких крупинок хлората калия, прибавляемого для окисления Br' и J'. Первую порцию отгона, равную примерно четверти взятого количества, отбрасывали. Перегнанную таким образом кислоту получали нужной чистоты.

Хлорид натрия — чистый для анализа, дважды перекристаллизованный. Первую перекристаллизацию производили из солянокислого раствора, для чего применяли перегнанную соляную кислоту. Выделившийся хлорид натрия фильтровали на воронке с отсасыванием, промывали соляной кислотой и высушивали на песчаной бане в платиновой чашке до удаления соляной кислоты.

Вторичную перекристаллизацию хлорида натрия производили осаждением его из насыщенного раствора газообразным хлористым водородом,

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

№ п п	Автор	Количество определяемого Br'	Объем раствора для анализа, мл	Реакция исследуемого раствора	Добавлено NaCl		Добавлено гипохлорит мл
					г	мл	
1	У. Н. Ван-дер-Мейлен, 1931 г	Менее 50 мг	50	Нейтральная	—	25 насыщенного раствора	10 мл 1 н. твора
2	Ф Н Зоркин, 1934 г.	2—50 мг *	50	Нейтральная	—	25 насыщенного раствора	10 мл 1 н твора
3	Т. Лейнерт и О. Вацлавек, 1934 г.	1,0—1,5 мг	—	Щелочная	2—3	—	2 мл 2 н. твора
4	Н Доэринг, 1937 г.	10—166,5 μг и более 1,0 мг	20	Нейтральная		В присутствии большого количества	2 мл ** 1 н твора
5	Д'Анс и Гофер, 1937 г.	—	—	—	—	—	0,3 н. раств
6	У М Кольтгоф и Г Вутци, 1937 г.	800—1500 μг	25 ***	Нейтральная	10	—	5 мл 1 н твора
7	Е С Буркер, 1937 г.	2—100 μг	2	Нейтральная	0,2	—	0,02 мл 2 н твора
8	В Л Хухня, 1941 г	От 2 μг и более	5	Нейтральная	—	1 насыщенного раствора	3—6 капель
9	Г Г Виллард и Г А Гейл, 1935 г.	Менее 13 мг	25—50	pH 6,0—6,5	—	—	5—10 мл
10	Л С Селиванов, 1946 г	0,5—100 μг	1—2 ****	Ясно кислая (по лакмусу)	—	—	1 мл

* При содержании Br' от 2 до 5 мг титрование производится 0,01 н раствором тиосульфата. Расход реа
** Доэринг добавляет подкисленный раствор гипохлорита и одновременно добавляет к раствору карбонат
*** Раствор разбавляют до 150 мл перед прибавлением иода калия.
**** Раствор разбавляют до 10—20 мл после добавления формиата Во время кипячения с формиатом объем

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Условия определения Br′ гипохлоритным методом

бавлено NaCl, мл	Добавлено гипохлорита, мл	Продолжительность нагревания (до 80—85°)	Добавлен буфер			Продолжительность нагрева до 100°	Услови набы
			H_3BO_3	фосфат	ацетат		
25 насыщенного раствора	10 мл 1 н. раствора	Продолжительность не указана	10 мл насыщенного раствора	—	—	Несколько минут	H_2O_2, осм
25 насыщенного раствора	10 мл 1 н. раствора	4 мин.	10 мл насыщенного раствора	—	—	9—4 мин.	H_2O (осм
—	2 мл 2 н раствора	Не нагревают	1 г	—	—	10 мин.	HCOO раст
В присутствии большого количества	2 мл ** 1 н раствора	То же	—	—	—	5 мин.	HCOO раст
—	0,3 н раствора	» »	—	NaH_2PO_4 или Na_2HPO_4	—	—	HCOO раст
—	5 мл 1 н раствора	Нагревают	1 г	—	—	До кипения	HCOO раст
—	0,02 мл 2 н раствора	Не нагревают	0,1 г	—	—	10 мин.	HCOO 15%
1 насыщенного раствора	3—6 капель	То же	1,5 мл насыщенного раствора	—	—	10 мин.	HCOO
—	5—10 мл	» »	—	—	CH_3COOH $(OOCCH_3)_2$	До кипения 5—10 мин.	HCOO
—	1 мл	» »	4 мл насыщенного раствора	—	—	5 мин	HCOO раст

гиором тиосульфата Расход реактивов соответственно уменьшается.
обавляет к раствору карбонат кальция для нейтрализации образующейся соляной кислоты.

кипячения с формиатом объем раствора снова уменьшается до 4—5 мл.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 1

т	Продолжительность нагрева до 100°	Условия восстановления избытка гипохлорита	Продолжительность кипячения	Добавлено к J для определения BrO^-	Добавлено: кислота	Добавлено: $(NH_4)_2MnO_4$	Нормальность раствора $Na_2S_2O_3$
	Несколько минут	H_2O_2, 10 мл (катализатор осмиевая кислота)	8—10 мин.	10 мл (концентрация раствора не указана)	HCl 15 мл	2—3 капли	0,1
	9—4 мин	H_2O (3 капли 0,05%-й осмиевой кислоты)	2—4 мин.	10 мл 10%-го раствора	HCl 10 мл 4%-го раствора	1 мл 1%-го раствора	0,1
	10 мин.	HCOONa, 2 мл 10%-го раствора	5 мин.	Несколько кристаллов	HCl 5 мл 2 н.	1 капли 5%-го раствора	0,02
	5 мин.	HCOONa, 1 мл 2%-го раствора	5 мин.	То же	HCl 2—3 мл 2 н	1 капли 10%-го раствора	0,002
	—	HCOONa, насыщенного раствора	—	» »	—	—	—
	До кипения	HCOONa, 5 мл 50%-го раствора	До кипения	1 г	HCl 25 мл. 6 н.	1 капли 0,5 н. раствора	0,001 и 0,01
	10 мин.	HCOONa, 0,02 мл 15%-го раствора	5 мин.	5 капель 5%-го раствора	HCl 1 мл. 2 н.	1 капли 5%-го раствора	0,001
	10 мин.	HCOONa, 3—6 капель	3—5 мин.	Несколько кристаллов	H_2SO_4 0,5 мл 2 н.	2 капли	0,001
$_3)_2$	До кипения 5—10 мин.	HCOONa, 2,5 г	—	—	HCl конц.	1—2 капли 0,25 м. раствора	—
	5 мин	HCOONa, 2 мл 20%-го раствора	5 мин	Несколько кристаллов	H_2SO_4 0,5 мл 3 н. раствора	2 капли 10%-го раствора	0,002

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

который получали действием химически чистой серной кислоты на перекристаллизованный (из соляной кислоты) хлорид натрия. Хлористый водород очищали пропусканием через смесь 20—30 мл химически чистой серной кислоты уд. веса 1,84 с несколькими каплями насыщенного раствора бихромата калия (для окисления Br') и через сосуд для промывания с металлической ртутью (для улавливания свободного брома и J'). Хлорид натрия, выделенный током хлористого водорода, отсасывали на воронке, высушивали и слабо прокаливали в платиновой чашке до постоянного веса.

3 н. серную кислоту готовили разведением продажной химически чистой серной кислоты, уд. веса 1,84.

Насыщенный раствор борной кислоты (4,9 г на 100 мл воды) готовили растворением химически чистой кристаллической борной кислоты.

Формиат натрия — 20%-й раствор, готовили растворением продажного кристаллического формиата, препарат чистый для анализа.

Раствор молибдата аммония — 10%-й, готовили растворением продажного молибдата аммония (чистый для анализа).

Этиловой спирт — химически чистый, проверяли на отсутствие в нем иодата и свободного иода.

Раствор гипохлорита готовили пропусканием медленного тока хлора, полученного действием перегнанной соляной кислоты на перманганат калия, через раствор 12%-й гидроокиси натрия, приготовленной из металлического натрия, или через раствор химически чистой гидроокиси калия той же концентрации.

В процессе насыщения хлором раствор охлаждали до —9,0° смесью льда с солью.

Приготовленный таким образом раствор гипохлорита, содержащий 0,15—0,30 н. свободной щелочи, сохранялся в склянке коричневого стекла с притертой пробкой при температуре не выше 16—18° в течение 8—10 месяцев, не теряя активности.

Определение щелочности раствора гипохлорита производили по А. Васильеву и Е. Штуцер [15]. С этой целью спустя 20—30 мин. от начала пропускания тока хлора через 100 мл раствора щелочи в коническую колбочку, содержащую 25 мл 0,1 н. раствора серной кислоты и 0,5 г иодида калия, отбирали пробу гипохлорита, равную 1 мл. Выделенный иод титровали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала, а остаток кислоты — 0,1 н. раствором щелочи в присутствии индикатора метилоранжа.*

Во время отбора пробы гипохлорита и определения щелочности ток хлора через раствор щелочи прекращался путем перевода стеклянной отводной трубки из раствора щелочи в стакан с дистиллированной водой.

Если щелочность гипохлорита в результате определения окажется высокой, через раствор следует пропустить хлор еще в течение некоторого времени (можно приблизительно подсчитать, сколько времени еще надо пропускать хлор, зная щелочность гипохлорита и время, в течение которого происходило насыщение).

---

* Даем примерный расчет щелочности гипохлорита. Для определения взят 1 мл гипохлорита. Прибавлено 25 мл 0,1 н. раствора серной кислоты. Расход на титрование выделившегося иода 0,1 н. раствора тиосульфата 10,8 мл. Расход на титрование избытка кислоты 0,1 н. раствора щелочи 11,55 мл. Расход кислоты на нейтрализацию свободной щелочи гипохлорита будет $25 - (10{,}8 + 11{,}55) = 2{,}65$ мл. Свободная щелочность $x = \frac{2{,}65 \cdot 0.1}{1} = 0{,}265$ н.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

0,001 н. раствор тиосульфата натрия, свежеприготовленный, получали разбавлением 0,05 н. раствора тиосульфата натрия. Титр 0,001 н. раствора тиосульфата натрия проверяли по раствору бромида с точно известным содержанием Br′, обработанного так же, как и исследуемый раствор.

При проверке применявшихся реактивов на содержание Br′ в холостом опыте расходовали около 0,05 мл 0,001 н. раствора тиосульфата натрия, что соответствует 0,6—0,7 γг Br′.

Экспериментально в чистом растворе бромида калия было проверено два видоизменения данного метода: Л. С. Селиванова [12] и В. Л. Хухня [10].

Главное отличие метода Селиванова от метода Хухня состоит в том, что Селиванов ведет окисление в отсутствие Cl′, считая его вредным; существенно отличается также и дозировка реактивов (табл. 1).

Результаты опытов, выполненных в условиях, описанных Хухня и Селивановым, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения бром-иона по методу Хухня и по методу Селиванова

Взято Br′, γг	Найдено Br′, γг *	Наибольшие отклонения, γг		Наибольшие отклонения, %		Средние отклонения	
		+	−	+	−	γг	%
		По методу Хухня					
2,0	2,07	0,12	0,05	6,0	2,5	0,07	3,5
5,0	4,93	0,08	0,19	1,6	3,8	0,07	1,4
10,0	10,06	0,32	0,14	3,2	1,4	0,06	0,6
20,0	20,11	0,79	0,40	4,0	2,0	0,11	0,6
50,0	49,35	0,29	0,82	0,6	1,6	0,65	1,3
100,0	97,37	1,04	2,72	1,0	2,7	2,63	2,6
		По методу Селиванова					
2,0	2,07	0,14	0,08	7,0	4,0	0,07	3,5
5,0	5,16	0,23	0,13	4,6	2,6	0,16	3,2
10,0	10,23	0,61	0,43	6,1	4,3	0,23	2,3
20,0	19,75	0,57	1,32	2,9	6,6	0,25	1,3
50,0	49,22	0,94	2,46	1,9	4,9	0,88	1,8
100,0	98,05	4,96	3,02	5,0	3,0	1,95	2,0

Числа табл. 2 показывают, что лучшие результаты получены по методу Хухня. Средний процент отклонений, полученный при определении от 2,0 до 100,0 γг Br′ по методу Хухня, не превышает 3,5, при отдельных наибольших отклонениях +4,0 и —3,8%; только в одном случае, при определении 2,0 γг Br′, наибольшее отклонение было равно +6,0%.

Средняя ошибка определения Br′ по методу Селиванова также не превышает 3,5%, но отдельные отклонения при этом были получены значительно большие, чем по методу Хухня.

Следует отметить также, что поправка на холостое определение по методу Селиванова, равная 2,13—2,66 γг Br′, более чем в 2 раза превышает поправку, полученную по методу Хухня, что, естественно, снижает чувствительность метода Селиванова.

* Числа представляют средние из 4—5 определений.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Дальнейшие опыты были выполнены в условиях, рекомендуемых В. Л. Хухня. Он указывает, что чувствительность предложенного им метода равна 2,0 μг Br′.

С целью увеличения чувствительности метода была сделана попытка определять Br′ в отсутствие хлорида натрия, в результате прибавления которого может увеличиваться поправка на холостое определение, так как затруднительно иметь препарат хлорида натрия, совершенно свободный от Br′.

Однако выполненные опыты (табл. 3) показали, что в отсутствие хлорида натрия результаты определения Br′ получены пониженные, вероятно вследствие неполного окисления Br′ в BrO_3^-.

Таблица 3

Влияние добавки хлорида натрия на результаты определения Br′

Взято Br′, μг	С добавкой NaCl			Без добавки NaCl		
	найдено Br′, μг	отклонение		найдено Br′, μг	отклонение	
		μг	%		μг	%
2,0	2,07	0,7	3,5	1,98	0,02	1,0
10,0	11,06	0,06	0,6	9,06	0,94	9,4
20,0	20,11	0,11	0,6	16,65	3,35	16,8
50,0	49,35	0,65	1,3	41,09	8,91	17,9

С той же целью было сокращено с 10 до 5 мин. время нагревания раствора на водяной бане, необходимое для окисления Br′ гипохлоритом. Сокращением продолжительности нагревания создаются условия, менее благоприятные для образования хлората, мешающего определению Br′. По данным табл. 4 видно, что пятиминутное нагревание является вполне достаточным для количественного окисления от 2,0 до 50,0 μг Br′ в BrO_3^-.

Таблица 4

Влияние продолжительности окисления на результаты определения Br′

Взято Br′, μг	Нагревание 10 мин.			Нагревание 5 мин.		
	найдено Br′, μг	отклонения		найдено Br′, μг	отклонения	
		μг	%		μг	%
2,0	2,06	0,05	3,0	2,04	0,04	2,0
5,0	4,86	0,14	2,8	4,88	0,12	2,4
10,0	10,10	0,10	1,0	10,06	0,06	0,6
50,0	50,60	0,60	1,2	9,45	0,55	1,1

Дальнейшее исследование метода Хухня показало, что при разрушении избытка формиата натрия можно ограничиться кипячением раствора в течение 2,5 мин. вместо 5 мин., как рекомендует В. Л. Хухня. Это имеет значение при весьма малом объеме исследуемого раствора, который, по В. Л. Хухня, не должен превышать 10 мл. В результате пятиминутного кипячения раствор сгущается до начала выпадения солей и могут иметь место потери вследствие разбрызгивания солей. Особенно в этом отношении имеется опасение, когда объем раствора равен 5 мл.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

В результате выполненного исследования мы считаем возможным рекомендовать данный метод для определения Br′ при содержании его от 1,0 γ и более, так как поправка на холостое определение в принятых нами условиях (см. ниже) равнялась 0,6—0,7 γ Br′.

2. Определение содержания ионов брома в присутствии других ионов

К раствору, содержащему 10 γ Br′, добавляли раствор, содержащий точно известное количество хлорида или сульфата магния, кальция или натрия. Объем раствора доводили дистиллированной водой до 5 мл. Определение Br′ выполняли по следующей прописи.

К 5 мл исследуемого раствора, нейтрализованного по лакмусу, прибавляли 1 мл насыщенного раствора хлорида натрия, 0,2 мл гипохлорита (остаточная щелочность NaOCl должна быть равной 0,15—0,3 н.), 1,5 мл насыщенного раствора борной кислоты и нагревали в течение 5 мин. на кипящей водяной бане. По истечении 5 мин. в горячий раствор прибавляли 0,2 мл 20%-го раствора формиата натрия и переносили колбочку с раствором на хорошо нагретую песчаную баню. Кипение должно продолжаться точно 2,5 мин. Затем колбочку с раствором охлаждали и стенки ее тщательно омывали содержимым. К охлажденному раствору прибавляли 1—2 кристаллика иодида калия (при этом иод не должен выделяться), 1 мл н. серной кислоты и 1 каплю 10%-го раствора молибдата аммония. Выделившийся иод тотчас титровали 0,001 н. раствором тиосульфата натрия.

Судя по данным, имеющимся в литературе, Br′ можно определять в присутствии 10 мг Mg^{++}, но при этом не указывается, какой присутствует анион.

Таблица 5

Результаты определения 10 γ Br′ в присутствии различных количеств хлорида и сульфата магния

№ п. п.	Взято Br′, γ	Прибавлено			Найдено Br′, γ	Отклонения	
		мг соли	мг-экв.	мг Mg^{++}		γ	%
			Хлорид магния				
1	10,0	Не прибавлялся			10,08	+0,08	+ 0,8
2	10,0	19,57	0,411	5,0	9,67	—0,33	— 3,3
3	10,0	39,14	0,822	10,0	11,48	+1,48	+14,8
4	10,0	78,32	1,645	20,0	11,52	+1,52	+15,2
5	10,0	195,77	4,111	50,0	10,70	+0,70	+ 7,0
6	10,0	391,63	8,224	100,0	9,60	—0,40	— 4,0
7	10,0	783,25	16,448	200,0	6,83	—3,17	—31,7
			Сульфат магния				
1	10,0	Не прибавлялся			10,30	+0,30	+ 3,0
2	10,0	24,74	0,411	5,0	10,00	0,00	0,0
3	10,0	49,48	0,822	10,0	11,10	+1,10	+11,0
4	10,0	99,01	1,645	20,0	10,90	+0,90	+ 9,0
5	10,0	247,44	4,111	50,0	10,65	+0,65	+ 6,5
6	10,0	495,00	8,224	100,0	10,70	+0,70	+ 7,0
7	10,0	990,01	16,448	200,0	8,50	—1,50	—15,0

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

В табл. 5 представлены результаты определения Br′ в присутствии различных количеств хлорида и сульфата магния. Данные показывают, что Br′ можно определить с ошибкой, не превышающей 3%, в присутствии 5 мг магния независимо от аниона (Cl' или SO_4'').

При содержании $Mg^{\cdot\cdot}$ больше 5 мг ошибка определения резко повышается и затем падает.

Результаты опытов по определению Br′ в присутствии различных количеств хлорида кальция приведены в табл. 6.

Таблица 6

Результаты определения 10 μг Br′ в присутствии различных количеств хлорида кальция

№ п. п.	Взято Br′, μг	Прибавлено			Найдено Br′, μг	Отклонения	
		мг $CaCl_2$	мг-экв.	мг $Ca^{\cdot\cdot}$		μг	%
Подкисление серной кислотой							
1	10,0	Не прибавляли			10,35	+0,35	+ 3,5
2	10,0	22,81	0,411	8,2	10,35	+0,35	+ 3,5
3	10,0	45,62	0,822	16,5	10,40	+0,40	+ 4,0
4	10,0	68,49	1,234	24,7	10,35	+0,35	+ 3,5
5	10,0	91,29	1,645	32,9	10,50	+0,50	+ 5,0
6	10,0	228,16	4,111	82,4	11,10	+1,10	+11,0
7	10,0	456,43	8,224	164,8	10,95	+0,95	+ 9,5
8	10,0	912,98	16,448	328,8	Определение невозможно		
Подкисление соляной кислотой							
1	10,0	Не прибавляли			10,35	+0,35	+ 3,5
2	10,0	22,81	0,411	8,2	10,30	+0,30	+ 3,0
3	10,0	45,62	0,822	16,5	9,76	−0,24	− 2,4
4	10,0	68,49	1,234	24,7	10,40	+0,40	+ 4,0
5	10,0	91,29	1,645	32,9	10,42	+0,42	+ 4,2
6	10,0	228,16	4,111	82,4	9,56	−0,44	− 4,4
7	10,0	456,43	8,224	164,8	9,76	−0,24	− 2,4
8	10,0	912,98	16,448	328,8	9,73	−0,27	− 2,7

Как видно, Br′ можно определить с ошибкой, не превышающей 5%, если во взятом для определения количестве раствора присутствует не более 0,1 г хлорида кальция.

По принятой нами прописи подкисление раствора перед титрованием производится серной кислотой, и уже в опыте 5 наблюдается иногда выпадение сульфата кальция. Дальнейшее увеличение содержания хлорида кальция вызывает постоянное и обильное выделение сульфата кальция, что затрудняет определение Br′ и приводит к повышенным результатам. При добавлении к раствору 0,9 г $CaCl_2$ (опыт 8) определить Br′ не представляется возможным из-за выпавшего осадка сульфата кальция. Последующими опытами было установлено, что 0,9 г хлорида кальция нисколько не влияет на определение Br′, если для подкисления раствора перед титрованием применить соляную кислоту вместо серной.

При определении Br′ в насыщенном растворе сульфата кальция было найдено 10,3 μг Br′ вместо 10,0 взятых для определения, что составляет 3% ошибки.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

По данным, имеющимся в литературе, Br′ можно определять в 20%-м [2, 3] и даже в 40%-м растворе хлорида натрия. В отношении сульфата натрия имеются указания В. Л. Хухня [10], что содержание 1 г Na_2SO_4 в исследуемом растворе не оказывает влияние на результаты определения Br′.

В табл. 7 приводятся результаты определения Br′ в присутствии различных количеств хлорида и сульфата натрия.

Таблица 7

Результаты определения 10 γ Br′ в присутствии различных количеств хлорида и сульфата натрия

№ п. п.	Взято Br′, γ	Прибавлено			Найдено Br′, γ	Отклонения	
		мг соли	мг-экв.	мг Na′		γ	%
			Хлорид натрия				
1	10,0	Не прибавляли			10,0	0,0	0,0
2	10,0	24,03	0,411	9,45	10,0	0,0	0,0
3	10,0	48,05	0,822	18,91	10,13	+0,13	1,3
4	10,0	96,17	1,645	37,84	9,65	—0,35	3,5
5	10,0	240,33	4,111	94,55	9,87	—0,13	1,3
6	10,0	480,76	8,224	189,15	9,95	—0,05	0,5
7	10,0	961,55	16,448	378,30	10,05	+0,05	0,5
			Сульфат натрия				
1	10,0	Не прибавляли			9,96	—0,04	0,4
2	10,0	29,20	0,411	9,45	9,70	—0,30	3,0
3	10,0	58,42	0,822	18,91	9,70	—0,30	3,0
4	10,0	116,82	1,645	37,84	9,60	—0,40	4,0
5	10,0	292,00	4,111	94,55	9,86	—0,14	1,4
6	10,0	584,15	8,224	189,15	9,77	—0,23	2,3
7	10,0	1168,30	16,448	378,30	9,73	—0,27	2,7

Добавки хлорида натрия, указанные в табл. 7, не включают того количества хлорида натрия, которое прибавляют к исследуемому раствору, согласно принятой прописи определения, — 360 мг (1 мл насыщенного раствора). Следовательно, наибольшее содержание хлорида натрия в растворе (опыт 7) будет равно не 961,6 мг, а 961,6 + 360 = 1321,6 мг.

В опыте 7 после охлаждения раствора выпадают кристаллы хлорида натрия, так как сгущение раствора в процессе определения делало его пересыщенным по отношению к хлориду натрия. Выпавшие кристаллы обычно растворялись при титровании.

Данные табл. 7 показывают, что 10 γ Br′ можно определить с ошибкой, не превышающей 3,5—4%, в присутствии больших количеств хлорида натрия (насыщенный раствор) и 1,2 г сульфата натрия.

Были произведены также определения Br′ в присутствии J′.

По литературным данным, J′ количественно окисляется в JO_3' гипохлоритом в тех же условиях, как и Br′ в BrO_3'. Поэтому гипохлоритный метод применяется или для определения общего содержания Br′ и J′, или для определения Br′ после отделения J′.

Л. С. Селивановым [12] разработаны условия раздельного определения Br′ и J′ при их совместном присутствии, основанные на том, что реак-

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

ция между JO_3' и J', добавленным перед титрованием, протекает значительно быстрее и при более высоком pH раствора, чем реакция между BrO_3' и J'. Им предложена следующая пропись. «К восстановленному формиатом раствору добавляются 2,5 мл 3 н. раствора серной кислоты, 0,2 мл крахмала и несколько крупинок иодистого калия. Выделившийся иод, образовавшийся в результате взаимодействия HJO_3 и HJ, титруется. В колбочку дополнительно вносится 1 мл того же раствора серной кислоты, 2 капли раствора $(NH_4)_2\,MoO_4$ (10%-й раствор) и, если процесс идет медленно, еще несколько крупинок KJ. Выделившийся через 1 мин. иод точно соответствует количеству BrO_3', находившемуся в растворе».

В табл. 8 представлены результаты определения Br' в присутствии J', полученные раздельным титрованием по прописи Л. С. Селиванова, которые показывают, что уже при содержании Br', равном 10,0 γ, и при отношении Br'/J', равном 5 : 1, не удается правильно определить Br' и J' раздельным титрованием.

Таблица 8

Результаты определения Br' в присутствии J', полученные раздельным титрованием

Взято, γ		Отношение Br'/J'	Найдено, γ	
Br'	J'		Br'	J'
2,0	2,0	1 : 1	1,89	1,80
2,0	10,0	1 : 5	2,5	9,6
10,0	10,0	1 : 1	10,1	10,2
10,0	2,0	5 : 1	1,6	17,5
50,0	10,0	5 : 1	Раздельное титрование не удается	
50,0	50,0	1 : 1		

При дальнейшем увеличении содержания Br' и J' разграничить определение их не представляется возможным, так как BrO_3' реагирует с J' даже в умеренно кислой среде и без добавки катализатора (в тех же условиях, что и JO_3').

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ ИОДА

Метод основан на следующей реакции:

$$J' + 3Br_2 + 3H_2O \rightarrow JO_3' + 6H' + 6Br'.$$

После удаления избытка брома образовавшийся иодат реагирует в кислом растворе с добавленным иодидом калия. При этом освобождается шестикратное по сравнению с действительным содержанием в исследуемом растворе количество иода:

$$JO_3' + 5J' + 6H' \rightarrow 3J_2 + 3H_2O.$$

Выделившийся иод титруют тиосульфатом

$$3J_2 + 6Na_2S_2O_3 \rightarrow 6NaJ + 3Na_2S_4O_6.$$

Для окисления J' в JO_3' Бугарским и Горуот [16] в 1909 г. была предложена бромная вода. Позже Е. Кендель [17] в 1912 г., Т. Фелленберг [18]

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

в 1926 г. и другие исследователи применили бромную воду для окисления микроколичеств J′.

Ж. Рейт [19] в 1929 г. и независимо от него И. Гойер [20] подробно исследовали условия определения J′. Ж. Рейт [19] разработал метод окисления от 0,2 до 5,0 γ J′ бромной водой в очень малом объеме 0,5 н. раствора серной кислоты (1—2 мл). Избыток окислителя — брома — он предложил удалять кипячением раствора в течение 45 сек., указав на то, что увеличение времени кипячения сопровождается потерей J′.

И. Гойер [20] предложил окислять ионы J′ бромной водой в 0,05 н. растворе серной кислоты и удалять избыток брома (окислителя) кипячением раствора на глицериновой бане (температура 130°). В то время как Ж. Рейт не наблюдал заметной потери иода в 0,5 н. раствора серной кислоты, И. Гойер в растворе 0,13 н. серной кислоты получал результаты, пониженные на 33%.

Ж. Ван-дер-Мейлен [21] в 1930 г. предложил окислять J′ бромной водой в присутствии бикарбоната или буры. Он рекомендовал избыток брома вместо кипячения удалять мочевиной, формиатом натрия, перекисью водорода или щелочным оксалатом, чтобы избежать потери J′.

Т. Раппопорт и Г. Энгельберг [22] в 1934 г. разработали метод определения J′ в уксуснокислой среде и удаляли избыток брома в вакууме.

Г. Гальворсон [23] в 1935 г. предложил вести окисление J′ в фосфорнокислом растворе и удалять избыток брома добавлением салициловой кислоты.

В. Л. Хухия [10] в 1941 г., увеличив объем исследуемого раствора до 5 мг и изменив соответственно дозировку реактивов, применил метод Рейта к определению J′ в атмосферном воздухе и природных водах Грузии в количестве от 2,0 γ и более. Избыток брома он удалял формиатом натрия.

М. А. Драгомирова [24] в 1944 г., основываясь на методе Рейта, разработала пропись определения J′, которую неоднократно применяли для определения J′ в питьевых водах и продуктах питания, причем были получены хорошие результаты.

В дальнейшем мы экспериментально проверили условия определения J′, предложенные М. А. Драгомировой, применительно к различным его содержаниям.

1. Определение содержания ионов иода в чистом растворе иодида калия

При работе применялись следующие реактивы.

Раствор иодида калия. Для его приготовления применяли чистый для анализа препарат, проверенный на отсутствие в нем свободного иода, предварительно высушенный при 110°. Раствор иодида калия содержал 1000 γ J′ в 1 мл. Титрование этого раствора 0,05 н. раствором $AgNO_3$ в присутствии флюоресцеина дало на 0,12% меньше J′ по отношению к вычисленному его содержанию в отвешенном количестве.

Разбавлением исходного раствора получали растворы, содержащие 10,0 и 1,0 γ J′ в мл.

Серная кислота — химически чистая, удельного веса 1,84.

Бромная вода — свежеприготовленная, насыщенный раствор.

Крахмал, 0,5%-й раствор, приготовляли в день определения; холодную водную суспензию растворимого крахмала выливали в кипящую воду и кипятили 2 мин.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Тальк промывали разбавленной соляной кислотой и затем горячей водой до исчезновения реакции на Cl'. После промывания просушивали и прокаливали в муфеле.

Тиосульфат натрия. 0,001 н. раствор, готовили непосредственно перед употреблением разбавлением в 50 раз прокипяченой дистиллированной водой 0,05 н. раствора, титр которого устанавливали по бихромату калия. Титр 0,001 н. раствора тиосульфата натрия проверяли по раствору иодида калия с точно известным содержанием J', обработанного так же, как и исследуемый раствор.

Бромид калия. Раствор приготовляли, как указано на стр. 140.

Хлорид натрия. Очищали как указано на стр. 140.

Нитрит натрия. Раствор, содержащий 1 мг в 1 мл, готовили растворением химически чистого препарата.

Мочевина, 0,5%-й раствор, готовили растворением чистого для анализа препарата.

Дестиллированная вода дополнительно перегонялась с добавкой перманганата калия; перед приготовлением растворов KJ ее освобождали от CO_2 кипячением.

Была проверена чувствительность метода и точность определения J' при различных его содержаниях.

Определение выполнено по прописи М. А. Драгомировой [24, 25]. Точность этого метода, по данным М. А. Драгомировой, составляет 3,0—5,0%. Этим методом мы определяли от 1,0 до 125, 0 мг J' в титруемом объеме. Загрязнение реактивов J' учитывалось путем постановки холостого опыта. В наших условиях работы поправка по холостому опыту равнялась нулю.

Таблица 9

Результаты определения J' объемным и иодометрическим методом по М. А. Драгомировой

Взято J', мг	Найдено J', мг *	Число определений	Наибольшие отклонения, мг		Наибольшие отклонения, %		Средние отклонения	
			+	—	+	—	мг	%
1,0	1,05	7	0,06	0,04	6,0	4,0	0,05	5,0
2,0	1,87	7	0,02	0,19	1,0	9,5	0,13	6,5
3,0	2,85	7	0,16	0,23	5,3	7,7	0,15	5,0
4,0	3,87	7	0,10	0,16	2,5	4,0	0,13	3,2
5,0	4,92	7	0,10	0,10	2,0	2,0	0,08	1,6
6,0	5,93	7	0,22	0,04	3,7	0,7	0,07	1,2
7,0	6,72	7	0,35	0,31	5,0	4,4	0,28	4,0
8,0	8,13	6	0,14	0,23	1,8	2,9	0,13	1,6
9,0	8,84	6	0,04	0,40	0,4	4,4	0,16	1,8
10,0	10,22	6	0,34	0,23	3,4	2,3	0,22	2,2
15,0	15,30	7	0,52	0,53	3,5	3,5	0,30	2,0
20,0	20,63	6	0,41	0,30	2,1	1,5	0,63	3,1
25,0	25,62	6	0,73	0,77	2,9	3,1	0,62	2,5
50,0	51,31	6	2,52	0,00	5,0	0,0	1,31	2,6
75,0	78,09	6	3,51	0,00	4,7	0,0	3,09	4,1
100,0	104,34	6	5,48	0,00	5,5	0,0	4,34	4,3
125,0	131,19	6	6,23	0,00	5,0	0,0	6,19	5,0

* Числа представляют средние из 6—7 определений.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

В результате было установлено (табл. 9), что метод дает возможность определить от 1,0 γ J′ и более с ошибкой, не превышающей 6,5%.

2. Определение ионов иода в присутствии других ионов

Достаточно подробные сведения о влиянии хлоридов и бромидов на точность определения J′ имеются только в работах Ж. Рейта [19] и Б. А. Скопинцева [26].

Ж. Рейт установил, что хлориды не мешают определению. Бромиды, по данным Рейта, не вредят определению 5,0 γ J′ в том случае, когда отношение Br′/J′ не превышает 400. Исследования Б. А. Скопинцева показали, что для 10 γ J′ правильные результаты могут быть получены при отношении Br′/J′, равном 200, и для 20 γ — 100.

Другие указания на этот счет отсутствуют.

Наши опыты показали, что при работе по прописи М. А. Драгомировой для удовлетворительного определения 1,0 γ J′ отношение Br′/J′ не должно превышать 1000, для определения 5,0 γ J′ — 600, 10,0 γ J′ — 500 и 50,0 γ — 100 (табл. 10).

Таблица 10

Результаты определения J′ в присутствии различных количеств Br′

Взято J′, γ	Добавлено Br′, мг								
	Br′/J′	найдено J′, γ	% ошибки	Br′/J′	найдено J′, γ	% ошибки	Br′/J′	найдено J′, γ	% ошибки
	1,0			2,0			2,5		
1,0	1000	1,0	0,0	2000	0,62	—38,0	2500	0,60	—40,0
5,0	200	5,1	+2,0	400	5,1	+ 2,0	500	4,9	— 2,0
10,0	100	10,1	+1,0	200	9,9	— 1,0	250	9,9	— 1,0
50,0	20	51,3	+2,6	40	49,7	— 0,6	50	51,0	+ 2,0
	3,0			5,0			10,0		
1,0	3000	0,0	0,0	5000	0,0	0,0	10000	0,0	0,0
5,0	600	5,1	+2,0	1000	4,3	—14,0	2000	3,4	—32,0
10,0	300	10,2	+2,0	500	10,1	+1,0	1000	8,5	—17,0
50,0	60	50,6	+1,2	100	50,6	+1,2	200	44,2	—11,6

При увеличении указанных отношений наблюдается потеря иода по реакции:

$$2JO_3^- + 10Br^- + 12H^+ \rightarrow J_2 + 5Br_2 + 6H_2O.$$

Мы применили для удаления избытка брома формиат натрия вместо кипячения, как это делают некоторые другие авторы (Ж. Ван-дер-Мейлен [21], В. Л. Хухня [10]).

Применение формиата натрия устраняет вредное действие Br′ и дает возможность определять J′ в присутствии тысячекратного количества его с точностью в пределах ошибки метода.

Опыты определения J′ в присутствии Cl′ показали, что добавление Cl′ в количестве около 1,0 г не влияет на результаты определения J′.

Определение J′ в присутствии более чем 0,5 мг NO_2^-, судя по данным, имеющимся в литературе, дает пониженные результаты.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Потеря J′ объясняется реакцией:

$$2HJO_3 + 5HNO_2 \rightarrow H_2O + J_2 + 5HNO_3.$$

Ж. Рейт нашел пониженное на 42,0% содержание J′ при определении 5,0 μг J′ в присутствии 2,0 мг NO_2'. Для разрушения нитритов он применил азид натрия.

Азид натрия полностью разрушает нитриты в кислом растворе по следующей реакции:

$$HNO_2 + HN_3 \rightarrow H_2O + N_2 + N_2O.$$

Вместо азида натрия, которым мы не располагали, была применена мочевина.

Для этого перед прибавлением к исследуемому раствору бромной воды его подвергали следующей обработке.

К 5 мл исследуемого раствора, содержащего 5,0 μг J′ и различные количества нитрита, прибавляют небольшой избыток 0,5%-й мочевины (на 1 мг NO_2' требуется 0,85 мг мочевины) и осторожно подкисляют 0,1 н. раствором серной кислоты до изменения окраски метилоранжа (капельная проба на фильтровальной бумаге, смоченной метилоранжем).

При этом идет следующая реакция:

$$2HNO_2 + CO(NH_2)_2 \rightarrow 3H_2O + 2N_2 + CO_2.$$

После получасового стояния к раствору прибавляют по каплям бромную воду до неисчезающего желтого окрашивания и дальше поступают так, как указано в прописи на стр. 149.

Результаты определения 5,0 μг J′ в присутствии различных количеств NO_2', добавленного в виде раствора $NaNO_2$, в отсутствии и в присутствии мочевины, представлены в табл. 11.

Таблица 11

Результаты определения J′ в растворе, содержащем нитриты в отсутствие и в присутствии мочевины

Взято J′, μг	Добавлено		Найдено J′, μг	% ошибки
	мг NO_2'	мг $CO(NH_2)_2$		
5,0	0,5	—	4,92	— 1,6
5,0	1,0	—	4,22	—15,6
5,0	2,0	—	3,44	—31,2
5,0	3,0	—	2,16	—56,8
5,0	1,0	1,5	4,76	— 4,8
5,0	2,0	3,0	4,70	— 6,0
5,0	3,0	4,5	4,63	— 7,4

Числа табл. 11 показывают, что в отсутствие азида натрия для разрушения нитритов можно применять мочевину.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ БРОМА И ИОДА ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

1. Определение содержания ионов брома и иода в смеси чистых растворов бромида и иодида калия

Определение Br′ и J′ при совместном присутствии выполнялось следующим путем.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

1. В одной части раствора определяли общее содержание Br′ и J′ объемным иодометрическим методом после окисления гипохлоритом в BrO_3' и JO_3'.

2. В другой части раствора определяли содержание J′ после окисления бромной водой в JO_3'.

3. Содержание Br′ вычисляли по разности между количеством миллилитров тиосульфата натрия, пошедшего на титрование первого и второго растворов.

Для определения были взяты смеси растворов бромида и иодида калия с точно известным содержанием в них Br′ и J′. Отношение Br′/J′ во взятых для анализа растворах находилось в пределах от 0,01 до 100 (табл. 12).

Таблица 12

Результаты определения Br′ и J′ в смеси растворов бромида и иодида калия

Взято, γ		Отношение Br′/J′	Br′			J′		
Br′	J′		найдено, γ	наибольшие отклонения, γ		найдено, γ	наибольшие отклонения, γ	
				+	—		+	—
1,0	100,0	0,01	0,87	0,00	0,15	97,82	2,04	3,18
2,0	100,0	0,02	1,76	0,00	0,28	97,40	0,89	4,43
2,0	50,0	0,04	1,86	0,00	0,20	50,84	2,53	1,04
2,0	20,0	0,10	1,88	0,00	0,20	19,82	0,10	0,41
2,0	10,0	0,20	1,98	0,00	0,10	10,29	0,34	0,18
5,0	5,0	1,0	5,06	0,14	0,08	5,10	0,22	0,08
10,0	5,0	2,0	9,84	0,22	0,40	5,08	0,18	0,12
50,0	5,0	10,0	48,80	1,53	2,00	4,90	0,06	0,14
100,0	5,0	20,0	97,90	0,00	4,82	4,92	0,00	0,14
100,0	2,0	50,0	98,01	0,04	2,72	1,92	0,00	0,08
50,0	1,0	50,0	49,35	0,00	1,40	1,05	0,08	0,02
100,0	1,0	100,0	101,63	2,46	0,93	1,07	0,08	0,00

Как видно, в смеси растворов бромида и иодида калия при содержании Br′ и J′ от 1,0 γ и более каждого при отношении Br′/J′ от 0,01 до 100,0 ошибка определения находится в пределах ± 7,0%.

2. Определение содержания ионов брома и иода в присутствии других ионов

Определение Br′ и J′ в растворах, содержащих другие вещества, требует предварительной подготовки анализируемого раствора.

Предварительная подготовка воды к анализу разработана и описана рядом исследователей [12, 18, 24, 25, 27, 29, и др.] и является довольно трудоемкой операцией.

Количество воды берется в зависимости от предполагаемого содержания Br′ и J′. Вода выпаривается с поташом для удаления веществ, осаждающихся щелочным раствором, главным образом ионов магния. Из сухого остатка полученной таким путем сухой поташной массы ионы брома и иода извлекаются многократной обработкой спиртом, чередующейся с выпариванием и прокаливанием сухого остатка [12, 18, 24, 25].

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Для более полного удаления ионов магния и железа, также мешающих определению, мы осаждали их в виде гидроокисей с последующим отфильтровыванием щелочного раствора, содержащего Br′ и J′.

В ряде случаев нам удалось заменить обработку спиртом сухого остатка, полученного сгущением щелочного фильтрата, обработкой горячей водой, менее продолжительной и менее кропотливой. Растворяющиеся при этом хлориды и сульфаты натрия или калия не мешают определению Br′ и J принятым нами методом (стр. 146). Кроме того, обработку горячей водой следует предпочитать обработке спиртом, так как последняя, по нашим данным, сопровождается потерей Br′ и J′ (табл. 13).

Таблица 13

Влияние обработки спиртом на результаты определения Br′ и J′

Растворы	Взято, μг		Обработка спиртом		Обработка горячей водой	
	Br′	J′	найдено Br′, μг	найдено J′, μг	найдено Br, μг	найдено J′, μг
I	10,0	5,0	9,36	4,43	9,87	4,78
II	10,0	5,0	9,23	4,27	10,50	4,76
III	10,0	5,0	9 27	4,23	10,53	4,70

Лишь при наличии в анализируемой воде большого количества солей, когда щелочной фильтрат затруднительно выпаривать досуха, мы вынуждены были применять спирт.

3. Рекомендуемая прописъ определения содержания ионов брома и иода при анализе природных вод

Подготовка воды к анализу. Отфильтрованную пробу воды, объем которой зависит от предполагаемого содержания Br′ и J′, обрабатывают 2 н. раствором гидроокиси щелочного металла. Для этого прибавляют полуторное количество щелочного раствора по сравнению с количеством, необходимым для полного осаждения ионов магния, содержащихся в исследуемой воде.

Жидкость с осадком хорошо перемешивают и оставляют до следующего дня. Затем осадок отделяют на воронке со стеклянной пористой пластинкой № 4 и промывают 3—4 раза дистиллированной водой. Если образуется объемистый осадок гидроокиси магния, то воронку перед фильтрованием заполняют бумажной кашицей, чтобы ускорить фильтрацию. Фильтрат вместе с промывными водами переносят в платиновую чашку и выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают для выжигания органических веществ при температуре не выше 400°.

Прокаленный остаток обрабатывают горячей водой, раствор фильтруют через маленький фильтр, который затем промывают небольшими порциями горячей воды. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбочку на 25 или на 50 мл, охлаждают, осторожно нейтрализуют вначале 9 н. раствором серной кислоты, прибавляя ее по каплям, и затем 0,5 н. до нейтральной или слабокислой реакции по лакмусу (капельная проба платиновой проволочкой на лакмусовую бумагу). Нейтрализацию раствора

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

следует проводить с большой осторожностью, во избежание выбрасывания раствора из колбочки. Затем содержимое в колбочке охлаждают, доводят до метки и тщательно перемешивают. Из полученного раствора отбирают 5 мл для определения общего содержания Br′ и J′ и отдельно 5 или 10 мл для определения J′.

В случае большого содержания в анализируемой воде солей, когда затрудняется выпаривание досуха, следует для извлечения Br′ и J′ применять спирт. При этом после образования на поверхности выпариваемого фильтрата солевой корки чашку снимают с водяной бани и охлаждают. Содержимое чашки тщательно растирают агатовым пестиком до получения совершенно однородной массы (пасты). К полученной пасте прибавляют 5 мл 95%-го перегнанного этилового спирта и растирают еще 5 мин. Прозрачный спиртовой раствор осторожно сливают в платиновую чашку, а к остатку приливают новую порцию спирта и повторяют операцию. Такая обработка обычно повторяется 6 раз. Спиртовую вытяжку с 1—2 каплями раствора гидроокиси щелочного металла осторожно выпаривают на водяной бане досуха и остаток прокаливают при температуре около 400°. Полученный остаток после прокаливания растворяют в горячей воде и дальше поступают так, как указано выше.

Определение общего содержания ионов брома и иода. К 5 мл подготовленного для анализа раствора, нейтрализованного по лакмусу, прибавляют 1 каплю 3 н. раствора H_2SO_4, 1 мл насыщенного раствора хлорида натрия, 0,2 мл раствора гипохлорита, остаточная щелочность которого должна быть равной 0,15—0,3 н., 1,5 мл насыщенного раствора борной кислоты и нагревают в течение 5 мин. на кипящей водяной бане.

Затем в горячий раствор добавляют 0,2 мл 20%-го раствора формиата натрия и переносят колбочку с раствором на нагретую песчаную баню. После закипания раствора наблюдают, чтобы кипячение продолжалось $2^1/_2$—3 мин. Затем колбочку с раствором охлаждают, стенки ее тщательно омывают содержимым и, если раствор сильно упарился, смывают стенки колбочки дополнительно 2—3 мл дистиллированной воды. К охлажденному раствору прибавляют несколько кристалликов иодида калия (при этом иод не должен выделяться), 1 мл 3 н. раствора серной кислоты и одну каплю 10%-го раствора молибдата аммония. Выделившийся иод тотчас оттитровывают 0,001 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя под конец 3—4 капли 0,5%-го раствора крахмала.

Загрязнение реактивов Br′ и J′ учитывают холостым опытом.

Определение содержания иона иода. К 5 или 10 мл подготовленного для анализа раствора прибавляют 0,1 н. раствор серной кислоты до перехода окраски метилоранжа (капельная проба платиновой проволочкой на фильтровальной бумаге, смоченной метилоранжем) и 0,1—0,2 мл свежеприготовленной насыщенной бромной воды. Колбочку ставят на электрическую плитку или нагретую песчаную баню и нагревают содержимое до начала кипения (до появления первого пузырька). Затем колбочку снимают и добавляют в горячий раствор 0,1 мл (2 капли) 20%-го раствора формиата натрия — раствор тотчас обесцвечивается. Через 1—2 мин. раствор охлаждают, добавляют несколько кристалликов иодида калия и титруют 0,001 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии 0,5%-го раствора крахмала.

Загрязнение реактивов J′ учитывают холостым опытом.

Если в исследуемом растворе содержатся нитриты, их предварительно разрушают мочевиной, как указано на стр. 151.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

4. Определение содержания ионов брома и иода в природных водах и водных вытяжках почвы и ила

Для более полной характеристики рекомендуемого метода могут служить результаты определения Br′ и J′ в пресных и соленых водах различного происхождения в водных вытяжках почвы и засоленного ила.

При подготовке к анализу растворов с большим содержанием солей (рана и водная вытяжка ила Маныčско-Грузского озера), а именно — в процессе выпаривания, наблюдалось образование на поверхности раствора солевой корки, затруднявшей выпаривание. В этих растворах для отделения солей применяли обработку спиртом.

Таблица 14

Результаты определения Br′ и J′ в природных водах и водных вытяжках почвы и ила

№ п. п.	Где и когда взят образец	Общая минерализация, мг/л	Содержание мешающих ионов, мг/л			Объем для определения, мл	Найдено на 1 л, µг		Отклонение от среднего, %	
			$Mg^{\cdot\cdot}$	суммарное железо	NO_2'		Br′	J′	Br′	J′
1	Рана Маныčско-Грузского озера, 3 VIII 1948 . .	192000,0	8186,3	Не определялось	8,0	50	24721,4 23746,8	192,0 184,7	±2,0	±1,9
2	Река Дон* (у станицы Аксайской), июнь 1950 г.	355,7	16,4	То же	Не определялось	1000	156,8 154,8	10,5 7,3	±0,6	±18,9
3	Суглинок бурый на склоне Маныčско-Грузского озера, август 1943 г. . .	1433,0	43,7	»	То же	200	1066,8 1088,1	44,5 41,7	±0,9	±3,2
4	Суглинок песчаный, между озером Гудило и Маныčско-Грузским, 1948 г. .	64,9	1,0	»	»	500	62,6 59,0	22,0 23,0	±3,0	±2,2
5	Ил Маныčско-Грузского озера, 31 VIII 1948 г.	14000,0	1249,0	»	»	50	15995,0 14414,6	429,7 388,0	±5,2	±5,1

Наибольшие отклонения от среднего при повторных определениях как для Br′, так и для J′ получены около ± 5,0% (табл. 14). Исключение составляет отклонение, полученное для J′ в воде р. Дона, которое равно 18,0%. Возможно, что здесь имела место потеря J′ при прокаливании сухого остатка, так как пробу выпаривали и прокаливали в кварцевой чашке вместо платиновой; что затрудняло наблюдение за температурой.

Для проверки точности определения Br′ и J′ в природных водах были выполнены следующие опыты. Вначале определяли содержание Br′ и J′ в анализируемом объекте как он есть, а затем повторяли определение после

* Определение Br′ и J′ в воде р. Дон выполнено Г. С. Коноваловым и А. А. Зениным.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 15

Результаты опытов с добавками Br′ и J′ к природным водам

№ п. п.	Где и когда взят образец	Опыты с добавкой Br′					Опыты с добавкой J′				
		найдено без добавки бромида, в μг	добавлено Br′, в μг	найдено после добавления Br′, в μг	найдена добавка Br′, в μг	ошибка определения, в %	найдено без добавления иодида, в μг	добавлено J′, в μг	найдено после добавления иодида, в μг	найдена добавка J′, в μг	ошибка определения, в %
1	Пруд поселка Гигант, IV—V 1950	1,90	10,0	12,45	10,55	+5,5	2,50	10,0	12,75	10,25	+2,5
2	Пруд на б. «Сухая Кадамовка», 7 IX 1950	49,23	10,0	59,10	9,87	—1,3	14,99	10,0	25,19	10,70	+7,0
3	Родники на б. «Сухая Кадамовка», 7 IX 1950	6,06	10,0	16,63	10,57	+5,7	4,75	10,0	15,0	10,25	+2,5
4	Рапа Мапычско-Грузского озера, 3 VIII 1948	121,17	10,0	130,38	9,21	+7,9	0,95	10,0	10,13	9,18	—8,2

добавления к нему известного количества Br′ и J′ в виде бромида и иодида калия. По разности между вторым и первым определениями вычисляли количество добавленного Br′ и J′ и ошибку определения.

Результаты опытов с добавками представлены в табл. 15, причем приводимые величины представляют собой содержание Br′ и J′ во взятом для анализа объеме раствора.

Результаты опытов с добавками Br′ и J′ к природным водам, представленные в табл. 15, показывают, что определение Br′ и J′ в природных водах выполнено с достаточной точностью.

ВЫВОДЫ

1. Изучен метод определения содержания Br′ и J′ при совместном их присутствии, позволяющий определять в описанных нами условиях от 1,0 μг Br′ и выше и таких же количеств J′ с точностью до 7,0%.

Метод состоит из трех операций:

а) иодометрического определения общего содержания Br′ и J′ после окисления их гипохлоритом в BrO_3^- и JO_3^-;

б) иодометрического определения J′ после окисления его бромной водой в JO_3^-;

в) вычисления Br′ по разности между количеством тиосульфата натрия, пошедшего на титрование первого и второго растворов.

2. По отношению к определению общего содержания Br′ и J′ необходимо соблюдение следующих условий:

а) окисление Br′ и J′ гипохлоритом следует вести в растворе, содержащем хлорид натрия, при нагревании на кипящей водяной бане в течение 5 мин.;

б) для разрушения избытка формиата натрия продолжительность кипячения следует принять $2^1/_2$ мин.;

в) определение можно выполнять в присутствии предельного содержания следующих солей: 0,02 г $MgCl_2$, 0,025 г $MgSO_4$, 1,3 г NaCl, 1,2 г Na_2SO_4, 0,9 г $CaCl_2$ и в насыщенном растворе $CaSO_4$.

3. J′ можно определять в присутствии Br′, превосходящего содержание

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

J' в 1000 раз, с ошибкой, не превышающей ошибку метода, если для удаления избытка брома применять формиат натрия.

Ионы хлора, присутствующие в растворе в количестве 1,0 г, не мешают определению J'.

В растворах, содержащих нитриты в количестве более 0,5 мг, J' может быть определен после разрушения нитритов азидом натрия или мочевиной.

4. Определение Br' и J' в природных водах требует предварительной подготовки анализируемого раствора.

В целях возможно более полного удаления ионов магния и железа, также мешающих определению, следует осаждать их в виде гидроокисей с последующим отфильтровыванием через фильтр со стеклянной пористой пластинкой № 4. Фильтрат выпаривается досуха. Для извлечения Br' и J' сухой остаток рекомендуется обрабатывать горячей водой, минуя обработку спиртом.

Предлагаемый способ подготовки воды к анализу упрощает технику определения и увеличивает точность определения Br' и J'.

5. Для выполнения определения Br' и J' принятым нами методом в водах, содержащих Br' и J' в количествах от 1,0 γг/л и более, требуется, соответственно, от 1,0 мл до 50 мл воды.

При определении Br' и J' в водах, содержащих десятые доли γг/л их, рекомендуется выполнять определение с предварительным добавлением к исследуемой воде точно известных содержаний Br' и J'.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Гончарова, Гидрохим. матер., XX, 101.
2. J. H. Van der Meulen, Chem. Weekbl., 1931, 28, 82.
3. Ф. П. Зоркин, Журн. прикл. хим., 1934, 7, 852.
4. Th. Leipert a. O. Watzlawek, Anal Chem., 1934, 98, 113; C. A., 1934, 6393.
5. Th. Leipert a. O. Watzlawek, Z. physiol. Chem., 1934, 226, 108; C. A., 1934, 6749.
6. H. Doering, Z. anal. Chem., 1937, 108, 255; C. A. 1937, 3820.
7. Th. Leipert, Mickroch. Acta, 1938, 111, 147.
8. I. M. Kolthoff u. H. Vutzy, Ind. Eng. Chem., 1937, IX, 75; C. A. 1937, 2123.
9. Е. С. Бурксер и В. В. Бурксер, Журн. прикл. хим., 1937, X, № 12, 2153.
10. В. Хухня, Тр. Тбилисск. Гос. унив. им. Сталина, 1941, XX.
11. H. H. Willard a. H. A. Heyn, Ind. Eng. Chem., 1943, XV, 321; C. A. 1943, 3698.
12. Л. С. Селиванов, Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1946, VIII, 5.
13. W. Rothe, Z. anal. Chem., 1951, 132, 443; Pharmazie, 1950, 5, 68; C. A. 1950, 5267.
14. B. B. Brodie a. M. M. Friedman, Journ. Biol. Chem., 1938, 124, 511; C. A. 1938, 7943.
15. А. Васильев и Е. Штуцер, Журн. прикл. хим., 1931, IV, № 7—8, 1076.
16. И. М. Кольтгоф. Объемный анализ, II. Л., 1932, 567.
17. E. C. Kendall, An. Ch. Soc., 1912, 34, 894.
18. Th. Fellenberg, Ergebn. d. Physiol., 1926, 2.
19. J. Reith, Biochem. Ztg., 1929, 216, 249.
20. I. A. Hojer, Biochem. Ztg., 1929, 205, 273.
21. J. H. Van der Meulen, Chem. Weekbl., 1930, 27, 558.
22. T. Rappoport a. H. Engelberg, Mikrochem., 1934, 16, 1; C. A. 1935, 77.
23. H. Halvorson, Journ. Ass. Off. Agric. Chemists, 1935, 18, 335; C. A. 1935, 6967.
24. М. А. Драгомирова, Тр. Биогеохим лабор. АН СССР, 1944, VII, 5.
25. М. А. Драгомирова. Методы определения микроэлементов. М.—Л., 1950.
26. Б. А. Скопинцев, Журн. прикл хим., 1933, VI, № 2, 367.
27. П. А Кашинский, Гидрохим. матер., 1915, I, 62
28. П. А. Кашинский и Н. М. Славский. Методы химического анализа соленой воды и озерной грязи. 1931, Л.
29. А. П. Виноградов и Г. Г. Бергман, Тр. ВНИРО, 1938, VII.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР,
г. Новочеркасск

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

П. Г. ФЕСЕНКО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ МУРЕКСИДА КАК ИНДИКАТОРА

Применяя свыше полугода комплексометрический метод определения суммы кальция и магния в воде, мы пришли к убеждению о его значительных преимуществах перед методами, ранее применявшимися для той же цели.

Достаточно высокая точность, большая чувствительность уже к незначительным количествам ионов кальция и магния и широта диапазона его применения (вплоть до вод с жесткостью в несколько десятков мг-экв.) делают этот метод ценным при гидрохимических исследованиях.

Учитывая преимущества комплексометрического метода, явилось весьма желательным прямое определение одного из ионов, входящих в сумму, этим же методом, т. е. титрованием раствором трилона Б, но с применением индикатора, специфичного для определяемого иона. Это дало бы возможность вычислить содержание второго иона вычитанием из суммы эквивалентов $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, найденной титрованием в присутствии раствора кислотного хромогенчерного ЕТ-00 [1].

В настоящей работе сообщаются результаты испытания мурексида в качестве индикатора при комплексометрическом определении ионов кальция.

Реактив этот для указанной цели предложен несколько лет тому назад [2], однако вследствие его малой доступности изучен он недостаточно. Так, Коннорс [3], впервые проверивший этот индикатор, пользовался мурексидом, синтезированным до 1914 г. В связи с неустойчивостью этого реактива автор не решился распространить результаты своих экспериментов на мурексид гарантированной чистоты, отмечая наряду с этим, что в США он недоступен.

Быстрота анализа, простота и достаточная точность метода, отмеченные Коннорсом, вызвали работы по проверке применения этого метода для определения $Ca^{\cdot\cdot}$ в котловых водах [4], в ткани листьев [5], биологических жидкостях [6] и силикатных материалах [7].

Несмотря на хорошие результаты, полученные указанными, а также некоторыми другими исследователями, метод не получил должного распространения по той же причине, т. е. вследствие малой доступности мурексида.

Между тем синтез мурексида не сложен, особенно в нашей прописи, дающий наряду с этим большой процент выхода.

Мурексид ($C_8H_8N_6O_6$) представляет собой аммониевую соль пурпуровой кислоты ($C_8H_5N_5O_6$), неустойчивой в водных растворах вследствие гидролиза [8].

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Водный раствор мурексида также не стоек. Так, 10 мл насыщенного раствора, содержащего 100 мг мурексида в твердой фазе, уже на третий день потеряли первоначальную интенсивность окраски, а на шестой — разложились, образовав слабо окрашенный мутный раствор.

Титрование в присутствии мурексида основано на том, что он образует с ионами кальция малодиссоциированное, особо прочное при pH $\geqslant$ 10 соединение, окрашенное в малиновый цвет с палевым оттенком. При титровании воды, содержащей NaOH, ионы кальция связываются с трилоном Б в еще менее диссоциированный комплекс. Когда все свободные ионы кальция будут связаны, трилон извлекает кальций из его комплексного соединения с мурексидом и последний окрашивает щелочной раствор в интенсивно фиолетовый цвет.

Присутствующие в воде ионы магния с мурексидом окрашенного комплекса не дают.

При титровании расход трилона на вызов окрашивания не учитывают, так как устойчивый переход окраски происходит в эквивалентной точке и от количества прибавленного мурексида не зависит.

Вследствие нестойкости раствора мурексида мы в последнее время в качестве индикатора используем сухую смесь [4], состоящую из 1 части мурексида и 99 частей NaCl. Сухой индикатор в количестве от 0,03 до 0,05 г отбираем и вносим в титруемую пробу микрошпателем.

Весьма важным является качество воды, идущей на приготовление растворов трилона и NaOH, а также для разбавления исследуемой воды, где это необходимо. Как правило, вода, полученная перегонкой из медного куба с медным холодильником, негодна из-за мешающего действия следов меди. Для выяснения ее пригодности к 100 мл дистиллированной воды прибавляют 2 мл 2 н. раствора NaOH и 0,05 г индикатора; появление фиолетовой окраски без красных оттенков свидетельствует о ее пригодности. Если дистиллированная вода содержит медь, то ее следует подвергнуть катионированию или перегонке в аппарате из стекла.

Из ионов, обычно содержащихся в природных водах, определению кальция в известной мере мешают CO_3'', HCO_3' и $Mg^{..}$. В просмотренных работах нигде не было найдено указания на то, что карбонатные и гидрокарбонатные ионы мешают определению ионов кальция, только Шварценбах в одной из своих работ, как отмечает Коннорс [3], рекомендует «не задерживать титрование более необходимого времени, так как может осадиться $CaCO_3$».

Проверкой справедливости этой рекомендации было установлено следующее.

Если к отмеренному объему исследуемой воды, содержащей гидрокарбонаты, прибавить раствор NaOH и немедленно титровать раствором трилона в присутствии мурексида, то расход трилона окажется точно эквивалентным содержанию кальция при четкой и стабильной точке перехода окраски раствора.

Если же исследуемая вода с введенным в нее NaOH некоторое время постоит, то переход окраски при титровании наступит значительно раньше точки эквивалентности. Появившаяся фиолетовая окраска через 2—3 мин. сменяется малиновой с палевым оттенком, что свидетельствует о появлении кальция, не связанного трилоном, причем прибавка нескольких капель последнего изменяет окраску до фиолетовой. Окраска эта вновь постепенно сменяется малиновой и т. д. В конечном итоге устойчивая фиолетовая окраска будет достигнута. Расход трилона на титрование пробы воды, постоявшей некоторое время с раствором NaOH, и пробы воды, оттитро-

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

ванной немедленно после прибавления NaOH, будет одинаков, однако время, затраченное на титрование первой пробы будет значительно больше. Причиной задержки конца титрования несомненно является образование $CaCO_3$ за счет взаимодействия $Ca(HCO_3)_2$ с NaOH. Образовавшийся углекислый кальций вследствие малой растворимости дает низкую концентрацию $Ca^{\cdot\cdot}$, а поэтому связывание ионов кальция мурексидом протекает медленно.

Более значительная затяжка титрования наблюдается для воды, долго хранившейся и особенно предварительно прокипяченной. В этом случае гидрокарбонатные ионы, разлагаясь, образуют карбонат кальция, который медленно реагирует с трилоном, затягивая конец титрования.

Мешающее действие гидрокарбонатных и карбонатных ионов устраняется предварительным их удалением. Отмеренный объем воды титруют соляной кислотой в присутствии метилового красного до кислой реакции, прибавляют небольшой избыток кислоты и кипятят 5 мин. до удаления углекислоты. Прибавив к пробе раствора NaOH и мурексида, определяют кальций.

Желтый цвет, который приобретает метиловый красный в щелочной среде, титрованию не мешает.

О мешающем действии ионов магния имеются противоречивые данные. Одни авторы [2] утверждают, что присутствие магния в растворе мешает определению кальция, а другие [4] отмечают, что магний не мешает.

Нашими опытами установлено, что содержание ионов кальция может быть достаточно точно определено в случае, когда содержание ионов магния не превышает 3 мг в 100 мл титруемого объема. При большем его содержании выпадающий от прибавления раствора NaOH осадок гидроокиси магния адсорбирует мурексид, что делает переход окраски трудно различимым, при этом ошибка определения кальция может возрасти до значительной величины.

Мешающее действие ионов магния устраняется разбавлением исследуемой воды до содержания $Mg^{\cdot\cdot}$ не больше 3 мг в 100 мл титруемого объема.

Ход анализа

100 мл исследуемой воды, содержащей менее 40—50 мг $Ca^{\cdot\cdot}$/л, отмеривают в коническую колбу, прибавляют с помощью микрошпателя примерно 10 мг сухой смеси индикатора (1—5% мурексида и 99—95% хлористого натрия) и около 2 мл 2 н. раствора NaOH. Интенсивно перемешивая пробу, медленно титруют 0,01 н. раствором трилона до устойчивой в течение 3 мин. фиолетовой окраски, характер которой сравнивают с окраской предварительно оттитрованной той же пробы воды.

Содержание $Ca^{\cdot\cdot}$ в мг/л равно $20{,}04\ a.\ H.\ \frac{1000}{V}$, где H и a — соответственно, нормальность и расход (в мл) трилона Б, V — взятый для титрования объем воды.

Таблица 1

Концентрация $Ca^{\cdot\cdot}$, мг/л	Рекомендуемые	
	объем пробы, мл	нормальность раствора трилона Б
0—40	100	0,01
40—80	50	0,01
80—200	25	0,01
200—400	50	0,05

Определению кальция должна предшествовать предварительная оценка его содержания и содержания магния, что даст возможность правильно выбрать объем исследуемой воды для титрования и степень его разбавления.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Если предварительным анализом найдено, что содержание $Ca^{"}$ больше 40—50 мг/л, то объем пробы отбирают, руководствуясь данными табл. 1.

При содержании $Ca^{"}$ менее 5 мг/л пробу воды отбирают в фарфоровую чашку и, обработав ее, как указано выше, титруют 0,01 н. раствором трилона из микробюретки.

ХОД АНАЛИЗА В ПРИСУТСТВИИ МЕШАЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ

Недостатком рассмотренного метода является то, что уже незначительные примеси тяжелых металлов оказывают иногда существенное влияние на точность определений.

Влияние примесей различно.

М е д ь. Следы ее в титруемой пробе делают точку эквивалентности неотчетливой. При содержании $Cu^{"}$ свыше 0,5 мг/л титрование становится невозможным. Вредное влияние меди вызвано, вероятно, тем, что $Cu^{"}$ дает с мурексидом более устойчивый комплекс, нежели с трилоном. В связи с этим трилон не извлекает медь из его комплексного соединения, окрашенного в красный цвет. Этот цвет сохраняется и после полного связывания кальция трилоном, т. е. в эквивалентной точке.

Влияние меди парализуется добавкой нескольких капель 10%-го раствора Na_2S или натриевой соли диэтилдитиокарбамата для связывания $Cu^{"}$.

Ж е л е з о при содержании до 15 мг/л не мешает титрованию при условии, если раствор NaOH прибавлять до внесения мурексида в титруемую пробу. Большое содержание железа мешает титрованию, делая эквивалентную точку неясной.

Влияние железа ликвидируют добавкой сернистых соединений, причем последние вводят после добавки раствора NaOH.

М а р г а н е ц мешает окончанию титрования, так как в щелочной среде он легко окисляется, образуя окрашенный в бурый цвет раствор.

Мешающее действие марганца устраняется добавкой нескольких капель 5%-го раствора солянокислого гидроксиламина, который удерживает марганец в виде $Mn^{"}$. Следует иметь в виду, что $Mn^{"}$ титруется трилоном аналогично кальцию, завышая тем определяемое его содержание. Это обстоятельство, однако, не существенно, так как обычно марганец в водах содержится в весьма незначительных количествах.

Ц и н к. Присутствие цинка не мешает окончанию титрования, однако, титруясь трилоном подобно кальцию, он завышает содержание последнего.

Мешающее действие цинка устраняется добавкой нескольких капель 10%-го раствора Na_2S.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

Определение кальция в природных водах титрованием раствором трилона Б в присутствии мурексида, полученного по прописи, приводимой ниже, показало, что этот метод с успехом может быть применен в практике гидрохимических исследований.

В табл. 2 показаны результаты сравнительных определений проб воды, взятых из различных водных объектов.

Сумму кальция и магния определяли комплексометрически в присутствии кислотного хромогенчерного ЕТ-00.

Содержание кальция определяли оксалатным методом и комплексометрически, причем выполнение анализа производилось разными аналитиками.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 2

Результаты сравнительного определения кальция в природных водах *

№ п.п.	Водный объект	Место взятия проб	Время взятия	Сумма $Ca^{++}+Mg^{++}$, мг-экв /л	Найдено Ca^{++}, мг-экв./л		Разница с оксалатным методом	
					оксалатным методом	титрованием трилоном Б	мг-экв./л	%
1	Цимлянское водохранилище	Цимлянская	10 V 1952	3,45	2,59	2,58	—0,01	—0,39
2		»	6 I 1953	3,21	2,54	2,52	—0,02	—0,79
3		»	18 III 1953	3,21	2,34	2,34	0,00	0,00
4	Донской магистральный канал	Н.-Чирская	31 VII 1952	4,70	3,30	3,32	+0,02	+0,61
5	Азовский канал	Семикаракорская	26 X 1952	2,83	2,19	2,18	—0,01	—0,46
6	Река Западный Маныч	Слава Труда	29 V 1952	9,35	4,07	4,09	+0,02	+0,49
7	Река Северный Донец	В 20 км ниже плотины	28 XII 1952	9,87	4,59	4,63	+0,04	+0,87
8		Каменск	29 X 1952	8,10	6,80	6,86	+0,06	+0,88
9		Устье	11 VIII 1952	8,44	6,26	6,23	—0,03	—0,48
10	Невинномысский канал	Выход из тоннеля	9 X 1952	1,11	0,90	0,86	—0,04	—0,44
11	Река Егорлык	Н.-Каменобродская	9 X 1952	9,79	5,91	5,86	—0,05	—0,85
12	Веселовское водохранилище	У плотины	20 XII 1952	9,95	4,81	4,85	+0,04	+0,83
13	Река Юла	Устье	30 V 1952	57,93	26,05	26,54	+0,49	+1,88
14	Озеро Маныч-Гудило	Середина	12 XI 1952	125,69	28,59	28,97	+0,38	+1,31
15	Река Аму-Дарья	Бассага	21 X—2 XI 1952	3,10	2,33	2,31	—0,02	—0,86
16		Чарджоу		3,41	2,59	2,58	—0,01	—0,39
17		Дарган-Ата		3,32	2,45	2,42	—0,03	—1,22
18		Чатлы		3,54	2,49	2,46	—0,03	—1,20
19		Керки	30 VII—8 VIII 1952	4,45	3,01	3,02	+0,01	+0,33
20		Чарджоу		4,47	3,00	3,02	+0,02	+0,67
21		Дарган-Ата		4,47	3,07	3,06	—0,01	—0,33
22		Чатлы		4,61	3,12	3,14	+0,02	+0,64

* Анализ приведенных в табл. 2 проб сделан следующими аналитиками: 1) кальций оксалатным методом и сумма Ca^{++} и Mg^{++} в — № 1—13 ст. лаборантами В. Л. Васильевой, Т. Х. Колесниковой и Л. Т. Павелко под руководством автора; № 14 мл. научн. сотр. В. И. Гордиенко под руководством канд. хим. наук М. И. Кривенцова; № 15—22 ст. лаборантом Д. А. Драгуновой под руководством канд. хим. наук К. Г. Лазарева; 2) комплексометрическое определение Ca^{++} выполнено Т. Х. Колесниковой под руководством автора.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Как видно из табл. 2, процент расхождений содержания кальция, найденного двумя методами, небольшой. Лишь для двух проб воды с повышенной жесткостью наблюдается более значительное отклонение, причем такая точность анализа вполне удовлетворительна для разрешения большинства гидрохимических задач.

Точность определения, кроме того, нами проверялась методом добавок, т. е. в проанализированную пробу воды вносилось известное количество титрованного раствора $CaCl_2$. Последующие определения кальция, внесенного в природную воду, давали отклонение менее 1%.

Преимуществом рассматриваемого метода является исключительная быстрота. Определение кальция в одной пробе занимает от 10 до 15 мин.

СИНТЕЗ МУРЕКСИДА

В зависимости от наличия исходных продуктов синтез можно начать с соответствующего звена цепи реакции:

мочевина + мезоксалевая кислота ⟶ мочевая кислота ⟶

⟶ (окисление) аллоксан ⟶ (восстановление) аллоксантин ⟶ (действие аммиака) мурексид.

Наиболее целесообразно синтезировать мурексид из аллоксантина или аллоксана — продуктов, вырабатываемых промышленностью [9], однако наиболее доступным является мочевая кислота.

Наша прописъ, проверенная на большом количестве синтезов, представляет собой модификацию наиболее рациональных методов [10, 11].

Получение мурексида состоит из следующих операций.

Получение аллоксана. 20 г растертой в ступке мочевой кислоты вносят в колбу емкостью 250 мл, содержащую 50 мл HCl (уд. в. 1,1). Колбу нагревают на водяной бане до 50° и по каплям в течение часа вносят 60 мл 10%-го раствора $KClO_3$. Полученный раствор аллоксана выдерживают 15—20 мин. при 50° для удаления хлора.

Получение аллоксантина. Раствор аллоксана доводят до 150 мл, охлаждают до комнатной температуры и в течение 15—20 мин. пропускают сероводород, который при этом окисляется до серы, а аллоксан, восстанавливаясь, образует осадок плохо растворимого в холодной воде аллоксантина в смеси с серой.

Полноту восстановления аллоксана проверяют, для чего содержимое колбы встряхивают и наблюдают за изменением окраски пленки жидкости на внутренней поверхности колбы. Если пленка примет молочный цвет от выделившихся серы и аллоксантина, то пропускание сероводорода продолжают. Отфильтровав и промыв осадок холодной водой, его переносят в колбу на 250 мл, содержащую 150 мл воды, и кипятят в течение 5 мин. Горячий раствор фильтруют через воронку с обогревом, при этом на фильтре остается только сера. Фильтрат охлаждают и оставляют в покое на 3—4 часа. Выпавший дигидрат аллоксантина отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают двумя небольшими порциями спирта, 2—3 раза серным эфиром и оставляют на воронке.

Получение мурексида. Пропускают ток сухого аммиака через слой полученного аллоксантина. Для этого в подогреваемую колбу наливают концентрированный аммиак. Выделяющийся NH_3 последовательно пропускают через обратный холодильник и склянку Тищенко с сухим KOH. Сухой аммиак поступает через трубку в воронку с аллоксантином, закрытую пробкой с трубкой, соединенной с хлор-кальциевым

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

патроном и склянкой Тищенко, содержащей раствор серной кислоты для поглощения непрореагировавшего аммиака.

После 15—20 мин. пропускания аммиака содержимое количественно переходит в мурексид, выход которого составляет около 15 г.

Если получают небольшие количества мурексида (до 1 г), то такое же количество аллоксантина распределяют равномерным слоем на фильтровальной бумаге и помещают ее на стакан с концентрированным раствором аммиака. Накрыв стеклом, выдерживают бумагу до тех пор, пока аллоксантин примет темнокрасный цвет, затем фильтровальную бумагу сушат 5—10 мин. при 60° в шкафу и досушивают на воздухе. В этом случае аллоксантин нацело превращается в мурексид.

Следует отметить, что получение мурексида окислением мочевой кислоты азотной кислотой с последующим действием аммиаком дает продукт значительно загрязненный.

ВЫВОДЫ

1. Содержание иона кальция в природных водах может быть определено прямым титрованием раствором трилона Б с применением мурексида как индикатора.

2. Рассмотренный метод превосходит другие известные методы по простоте, чувствительности и быстроте определения, имея одновременно достаточно высокую точность.

3. Мешающее определению кальция влияние ряда примесей может быть устранено.

4. Синтез мурексида по рекомендуемой прописи прост и дает большой выход продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструкция по определению жесткости воды комплексометрическим методом (к набору для определения жесткости воды). Гос. хим. завод им. Войкова, М., 1952.
2. G. Schwarzenbach, W. Biedermann, F. Bangerter. Complexons VI. New simple titrating methods for determining the hardness of water. Helvetica Chimica Acta, 1946, 29, 811.
3. Connors J. J. Advances in chemical and colorimetric methods. Journ. Amer. Water Works Assos., 1950, I, 42.
4. J. D. Betz, C. A. Noll. Total hardness determination by direct colorimetric titration. Journ. Amer. Water Works Assos., 1950, I, 42.
5. A. E. Willson. Volumetric determination of calcium and magnesium in leaf tissue. Anal. Chem., 1950, 22, 12, 1571—1572.
6. I. J. Greenblatt a. S. Hartman. Determination of calcium in biological fluids. Anal. Chem., 1950, 11, 23.
7. J. Banks. Volumetric determination of calcium and magnesium by the ethylenediaminetetraacetate method. Analyst, 1952, 77, 918, 484—488.
8. Каррер П. Курс органической химии ОНТИ, 1938.
9. Каталог химических реактивов и препаратов. Главхимреактив МХИ СССР, Госхимиздат, 1951.
10. Синтез органических препаратов, сб. 3. Изд. Иностр. лит., М., 1952, стр. 12—16.
11. Кульберг Л. М. Синтезы органических реактивов. Госхимиздат, М—Л., 1947, стр. 12

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР,
г. Новочеркасск

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

А. А. ЗЕНИН

ПРИМЕНЕНИЕ ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АГРЕССИВНОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ

Метод определения агрессивной углекислоты, как известно, основан на том, что к природной воде добавляют либо тонко измельченный мрамор, либо искусственно приготовленный карбонат кальция, перемешивают в течение определенного периода времени и определяют щелочность до и после взаимодействия природной воды с карбонатом кальция. По разности результатов определения щелочности судят о содержании агрессивной углекислоты в природной воде.

Если природная вода содержит агрессивную углекислоту, то последняя взаимодействует с карбонатом кальция и образует растворимый гидрокарбонат. Реакцию взаимодействия агрессивной углекислоты с карбонатом кальция можно выразить следующим уравнением:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2.$$

Щелочность определяется либо прямым титрованием раствором соляной кислоты, либо обратным титрованием избытка добавленного раствора соляной кислоты раствором буры или щелочи. Для удаления выделяющейся углекислоты применяют как продувание через раствор воздуха, лишенного CO_2, так и кипячение раствора.

Метод определения агрессивной углекислоты по разности результатов определения щелочности до и после взаимодействия с карбонатом кальция имеет существенный недостаток — необходимость применения продувания или кипячения.

Целью нашей работы была попытка применения трилонометрического титрования для определения агрессивной углекислоты.

Приведенное выше уравнение реакции показывает, что характеристикой агрессивности природной воды являются как увеличение гидрокарбонатных ионов, так и увеличение ионов кальция. Поэтому определением жесткости до и после взаимодействия природной воды с карбонатом кальция можно определить содержание агрессивной углекислоты в природной воде.

Определение жесткости трилонометрическим методом основано на титровании ионов Ca^{++} и Mg^{++} раствором трилона Б в присутствии окситрокрасителей в качестве индикаторов (например хромогенчерный ЕТ-00, кислотный хромсинечерный). Этот метод в настоящее время получает широкое распространение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сравнение точности определения щелочности и жесткости

Для обоснования целесообразности применения трилонометрического титрования жесткости для определения агрессивной углекислоты вместо

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

титрования щелочности нами проведено сравнение точности этих методов. Для этого был приготовлен раствор $Ca(HCO_3)_2$ пропусканием газообразной углекислоты через смесь воды с карбонатом кальция.

Избыток карбоната кальция отфильтровывался через плотный фильтр (синяя лента), а в растворе определялись HCO_3' титрованием раствором соляной кислоты и $Ca^{"}$ титрованием раствором трилона, с предварительной добавкой определенного количества раствора соли магния. Титрование щелочности проводилось в присутствии метилрота в качестве индикатора, а титрование жесткости — в присутствии кислотного хромсинечерного в качестве индикатора.

Результаты сравнения методов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения жесткости и щелочности искусственно приготовленного раствора $Ca(HCO_3)_2$

№ опыта	Трилонометрическое определение жесткости					Прямое титрование щелочности с 10-минутным продуванием				
	взято раствора $Ca(HCO_3)_2$, мл	расход 0,0100 н. раствора трилона, мл	содержание $Ca^{"}$ по трилону, мг-экв./л	истинное содержание $Ca^{"}$, мг-экв./л	расхождение в содержании $Ca^{"}$, %	взято раствора $Ca(HCO_3)_2$, мл	расход раствора HCl 0,04929 н., мл	содержание HCO_3', мг-экв./л	истинное содержание HCO_3', мг-экв./л	расхождение в содержании HCO_3', %
1	25,0	17,58	7,03	7,10	—1,0	100,0	14,24	7,03	7,10	—1,0
2	25,0	17,58	7,03	7,10	—1,0	100,0	14,24	7,03	7,10	—1,0
3	25,0	17,58	7,03	7,10	—1,0	100,0	14,26	7,04	7,10	—0,9
4	25,0	11,21	4,50	4,50	0,0	100,0	9,04	4,47	4,50	—0,7
5	25,0	11,22	4,50	4,50	0,0	100,0	9,04	4,47	4,50	—0,7
6	25,0	—	—	—	—	100,0	9,05	4,47	4,50	—0,7
7	25,0	22,78	9,14	9,14	0,0	100,0	18,63	9,21	9,14	+0,8
8	25,0	22,78	9,14	9,14	0,0	100,0	18,63	9,21	9,14	+0,8
9	25,0	22,78	9,14	9,14	0,0	100,0	18,65	9,22	9,14	+0,8

№ опыта	Обратное титрование щелочности с 10-минутным продуванием						Обратное титрование щелочности с 5-минутным кипячением					
	взято раствора $Ca(HCO_3)_2$, мл	прибавлено 0,04929 н. раствора HCl, мл	расход 0,04445 н. раствора буры, мл	содержание HCO_3', мг-экв./л	истинное содержание HCO_3', мг-экв./л	расхождение в определении HCO_3', %	взято раствора $Ca(HCO_3)_2$, мл	прибавлено 0,04929 н. раствора HCl, мл	расход 0,04445 н. раствора буры, мл	содержание HCO_3', мг-экв./л	истинное содержание HCO_3', мг-экв./л	расхождение в определении HCO_3', %
1	100,0	20,0	6,36	7,05	7,10	—0,7	100,0	20,0	6,28	7,09	7,10	—0,1
2	100,0	20,0	6,39	7,04	7,10	—0,9	100,0	22,0	8,56	7,06	7,10	—0,6
3	100,0	20,0	6,36	7,05	7,10	—0,7	100,0	20,0	6,32	7,07	7,10	—0,4
4	100,0	15,0	6,60	4,47	4,50	—0,7	100,0	15,0	6,57	4,49	4,50	—0,2
5	100,0	15,0	6,61	4,47	4,50	—0,7	100,0	15,0	6,60	4,47	4,50	—0,7
6	100,0	15,0	6,64	4,46	4,50	—0,9	100,0	15,0	6,56	4,49	4,50	—0,2
7	100,0	25,0	7,10	9,16	9,14	+0,2	100,0	25,0	7,16	9,14	9,14	0,0
8	100,0	25,0	7,13	9,15	9,14	+0,1	100,0	25,0	7,20	9,12	9,14	—0,2
9	100,0	25,0	7,11	9,16	9,14	+0,2	100,0	25,0	7,20	9,12	9,14	—0,2

Определение щелочности имеет различную точность: при прямом титровании раствором соляной кислоты ошибка колеблется в пределах —0,7÷

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

—1,0%, при обратном титровании с 10-минутным продуванием воздуха, лишенного CO_2, —0,7 ÷ —0,9% и при обратном титровании с 5-минутным кипячением— —0,1÷ —0,7%.

Определение жесткости трилонометрическим методом дает ошибку в пределах ±0,0 ÷ —1,0%. Ошибка в определении жесткости трилонометрическим методом всегда имеет отрицательный знак.

Таким образом, трилонометрический метод определения жесткости имеет такую же точность, как и метод прямого и обратного титрования щелочности.

Сравнительное определение агрессивной углекислоты обоими методами

Для сравнительного определения агрессивной углекислоты обоими методами была взята водопроводная вода (с небольшим насыщением ее газообразной углекислотой) и в ней определена и щелочность и жесткость до и после взаимодействия с карбонатом кальция. Результаты определения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения агрессивной углекислоты обоими методами

№ опыта	Трилонометрическое определение жесткости					Прямое титрование щелочности				
	взято воды, мл	расход 0,01 н. трилона Б, мл		изменение содержания Ca, мг-экв./л	истинное изменение в содержании Ca, мг-экв./л	взято воды, мл	расход 0,04445 н. раствора буры, мл		изменение содержания HCO_3' за счет агрес. CO_2 мг-экв./л	истинное изменение HCO_3', мг-экв./л
		после	до				до	после		
1	25,0	42,56	19,76	9,13	9,14	100,0	29,24	8,70	9,13	9,14
2	25,0	42,56	19,76	9,13	9,14	100,0	29,24	8,68	9,14	9,14
3	25,0	23,10	20,30	1,12	—	100,0	10,30	7,71	1,13	—
4	25,0	23,00	20,30	1,08	—	100,0	10,30	7,69	1,16	—
5	25,0	34,00	22,55	4,59	—	100,0	21,85	11,28	4,70	—
6	25,0	34,87	22,55	4,94	—	100,0	21,85	11,11	4,94	—
7	25,0	36,06	22,55	5,03	—	100,0	21,85	11,18	5,07	—
8	50,0	15,11	8,30	1,36	—	100,0	9,40	6,40	1,33	—
9	50,0	15,03	8,30	1,35	—	100,0	9,40	6,40	1,33	—

Данные табл. 2 показывают, что определение агрессивной углекислоты трилонометрическим методом дает почти сходные результаты по сравнению с обычным методом.

Необходимо заметить, что при определении агрессивной углекислоты трилонометрическим методом в случае наличия взвесей воду необходимо отстаивать или фильтровать так же, как и при определении по изменению щелочности.

ВЫВОДЫ

1. Точность определения агрессивной углекислоты трилонометрическим методом такая же, как и при определении ее по изменению щелочности.

2. Определение агрессивной углекислоты по трилонометрическому методу определения жесткости быстрее и удобнее, так как не требует продувания или кипячения.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР,
г. Новочеркасск

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

Ф. П. ГОРБЕНКО

К ВОПРОСУ О МИКРОХИМИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЛЬЦИЯ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

Из всех имеющихся методов определения кальция наибольшее распространение получил макрохимический оксалатный метод, как весовой, так и объемный. Однако макрохимическое определение не во всех случаях приемлемо. Так, если для анализа мало, или если имеется большое количество проб воды, подлежащих быстрому исследованию, которое не требует большой точности, выгоднее воспользоваться микрохимическим методом, дающим большую экономию реактивов (на 90% и более) и, что еще важнее, времени.

В настоящей работе мы излагаем результаты изучения условий микрохимического определения кальция (осаждение, промывание, титрование перманганатом калия, влияние величины навески кальция, влияние концентрации магния, сравнение различных методов) с целью повышения точности определения и возможности применения его для анализа природных вод.

1. ОСАЖДЕНИЕ ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ

Все предложенные разными авторами условия осаждения оксалата кальция можно разбить в основном на три группы: 1) осаждение из кислых растворов, 2) из щелочных растворов, 3) из кислых растворов, с последующей нейтрализацией аммиаком до определенного значения pH.

Ряд исследователей (Н. Н. Воронин [1], Е. Познер [2], В. Пагирев [3], И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендэл [4, 5], и др.) отмечают, что осаждение оксалата кальция из кислых и щелочных растворов (при объемно-перманганатометрическом методе) дает пониженные результаты: в первом случае вследствие частичного растворения оксалата кальция, а во втором — соосаждения $Ca(OH)_2$ и образования $CaCO_3$ за счет поглощения аммиаком двуокиси углерода из воздуха. Авторы считают, что наиболее чистый и постоянный осадок оксалата кальция получается при осаждении его из кислых растворов с последующей нейтрализацией аммиаком до определенного значения pH, которое, по их мнению, должно быть не ниже 4 и не выше 6.

Для создания кислой среды предложен ряд минеральных и органических кислот, из которых наибольшее распространение получила соляная кислота.

В связи с этим нами были поставлены опыты с целью изучить условия осаждения кальция, которые проводились в следующих условиях.

Из раствора $CaSO_4$, содержащего 0,3 г/л кальция, брались объемы по 1 мл (0,3 мг Ca), в которых определялся кальций микрометодом по

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

предлагаемой ниже прописи (стр. 181). Раствор $CaSO_4$ делался из химически чистого, приготовленного по прописи Ю. В. Корякина [6], реактива, в котором контролировалось содержание кальция путем определения сульфатов.

Навеска помещалась в центрифужную пробирку, добавлялась 1 капля соляной кислоты (уд. вес 1,19) и 2 капли подобранного индикатора. Затем добавлялся 1 мл насыщенного раствора оксалата аммония (вливался прямо в жидкость, а не по стенкам), содержимое взбалтывалось и через 6—10 мин. раствор медленно нейтрализовался 1%-м раствором аммиака или 0,1 н. соляной кислотой (1-й переход малахитовой зелени) до перехода окраски индикатора. Индикаторы брались следующие: малахитовая зелень (1-й переход, pH 0,0—2,0), метиловый оранжевый (pH 3,1—4,4), метиловый красный (pH 4,4—6,2), бромтимоловый синий (pH 6,0—7,6), фенолфталеин (pH 8,2—10,0), малахитовая зелень (2-й переход, pH 11,5—13,2).

Титрование производилось с точностью отсчета 0,01 мл сантинормального раствора перманганата калия, что соответствует 0,002 мг кальция, или 0,7% от взятой навески.

Данные первой серии опытов представлены в табл. 1.*

Таблица 1

Зависимость найденного количества кальция от величины pH реагирующего раствора

(Действительное содержание $Ca^{"}$ 0,3 мг)

pH реагирующего раствора (подобранный индикатор)	Найдено $Ca^{"}$, мг	Отклонения		
		мг	%	отдельные определения (макс.), %
2 (малахитовая зелень, 1-й переход)	0,270	—0,030	—10,0	—12,0; —8,0
4,4 (метиловый оранжевый)	0,302	+0,002	+ 0,7	— 0,7; +2,3
6,2 (метиловый красный) . . .	0,301	+0,001	+ 0,3	— 0,7; +1,3
7,6 (бромтимоловый синий)	0,298	—0,002	— 0,7	— 2,0; +1,0
10 (фенолфталеин)	0,297	—0,003	— 1,0	— 2,7; +0,7
13,2 (малахитовая зелень, 2-й переход)	0,296	—0,004	— 1,3	— 2,7; ± 0,0

Из данных табл. 1 следует, что наилучшие результаты определения получаются при нейтрализации солянокислого раствора до pH 6,2 Ошибка в этом случае с учетом даже максимальных отклонений параллельных опытов не превышает +1,3%, в среднем же она значительно меньше — +0,3%.

При pH реагирующего раствора, равном 2, получаются резко пониженные результаты вследствие, очевидно, частичного растворения осадка оксалата кальция. Такие же, результаты хотя и значительно менее пониженные, получились при более высоком pH, причем ошибка увеличивается с повышением щелочности раствора. Это объясняется, вероятно, сравнительно большей растворимостью оксалата кальция в аммиачном растворе, на что указывали Н. А. Тананаев и Х. Н. Починок [7], а также соосаждением $Ca(OH)_2$ и образованием в щелочном растворе карбоната кальция за счет двуокиси углерода, поглощаемой аммиаком из воздуха, о чем уже ранее говорилось.

* В табл. 1 и последующих цифры найденного количества кальция представляют среднюю величину из 4—6 параллельных определений; в последней графе помещены максимальные отклонения этих определений.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таким образом, осаждение кальция следует, повидимому, производить из солянокислого раствора, с последующей медленной нейтрализацией кислоты слабым (1%) аммиаком до изменения окраски индикатора метилового красного, т. е. до pH 6,2.

К этому следует добавить, что раствор метилового красного должен быть не спиртовым, а водным. Опыты показали, что осаждение кальция в присутствии спиртового раствора метилового красного (1 капля) повышает результаты на 2% и более. Это получается потому, что последний захватывается осадком, при промывании не отмывается, а затем титруется перманганатом. При работе со спиртовым раствором метилового красного мы наблюдали, когда при добавлении серной кислоты к промытому осадку жидкость окрашивалась в яркокрасный цвет, чего не бывает при работе с водным раствором индикатора.

Следует также отметить, что количество оксалата аммония, необходимое для осаждения кальция (0,3 мг), должно быть не ниже 8 мг (0,2 мл насыщенного раствора) при концентрации его в реагирующем растворе 0,5% (объем реагирующего раствора равен примерно 1,7 мл). Увеличение $(NH_4)_2C_2O_4$ до 40 мг (1 мл раствора) и повышение концентрации до 1,6% существенного значения на результат не оказывают. Поэтому, желая иметь достаточный избыток осадителя, можно осаждение производить 1 мл насыщенного раствора этой соли, что и практиковалось в нашей работе.

2. ПРОМЫВАНИЕ ОСАДКА ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ

Для промывания осадка оксалата кальция предложены различные жидкости. Остановимся на наиболее рекомендуемых.

А. И. Амиантов [8], определяя кальций объемным микрометодом в природной воде, промывал осадок дистиллированной водой комнатной температуры. Эту операцию он производил однократно 5 мл дистиллированной воды. Автор получил в 70% случаев определения кальция в различных образцах природных вод пониженные результаты (от —2 до —17%) по сравнению с весовым (взвешивание в виде CaO). В параллельных определениях отклонения достигали—20%. Ошибка повышенных результатов не превышала +8%.

Де Ваард [9], Кларк [10] и другие авторы при определении кальция в крови и сыворотке тем же методом рекомендуют промывать осадок также дистиллированной водой той же температуры. Но промывание, по их мнению, следует производить двух-трехкратное, по 2—3 мл воды.

Некоторые авторы, как, например, Н. А. Тананаев и Х. И. Починок [7], указывают на относительно большую растворимость оксалата кальция в воде и, следовательно, на возможность больших ошибок при промывании осадка водой. Отмечается значительное уменьшение растворимости в холодной воде, что существенно сказывается на результатах определения.

А. М. и Л. А. Васильевы [11] предложили вести промывание насыщенным раствором оксалата кальция. Авторы отмечают, что промывание осадка раствором оксалата кальция при весовом определении кальция дает ошибку в сторону повышения всего лишь до 0,12%, в то время как промывание водой уменьшает результат на 1%.

В. Е. Предтеченский и др. [12], И. М. Коренман [13], Крамер и Тисдаль [14] и другие авторы рекомендуют при микрохимическом, объемном определении кальция промывать осадок 2%-м аммиаком. Предтечен-

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

ский, Крамер и Тисдаль промывание ведут этим раствором при определении кальция в крови и сыворотке, Коренман — при анализе солей и различных материалов. Промывание рекомендуется вести двух-трехкратное 4—5 мл аммиака.

Отметим, что работ по микрохимическому определению кальция с промыванием осадка раствором оксалата кальция найти не удалось.

Для изучения условий промывания осадка при микрохимическом объемном определении кальция нами были проведены следующие опыты.

Осажденный в центрифужной пробирке оксалат кальция после 18-часового стояния промывался различными жидкостями, а именно: дистиллированной водой разной температуры (2—4 раза), 2%-м аммиаком температуры 18—20° (2—3 раза) и насыщенным раствором оксалата кальция той же температуры (2—5 раз).

Осадок отделялся 3-минутным центрифугированием на электроцентрифуге, дающей 1200—1500 оборотов в минуту, а жидкость с осадка отсасывалась капиллярной трубкой, соединенной с аспиратором.

Промывная жидкость в количестве 3 мл наливалась на осадок пипеткой по стенкам пробирки для смывания оксалата. После этого осадок взмучивался ударами по пробирке безымянным пальцем, в то время как большим и указательным пальцами ее держали за верхний край.

Отметим, что при осаждении кальция в солянокислой среде получающийся при этом крупнокристаллический осадок легко взмучивается и хорошо промывается, чего не достигается при осаждении из щелочных, нейтральных и даже слабокислых растворов.

Полученные данные промывания осадка различными жидкостями представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость найденного количества кальция от условий промывания осадка
(Действительное содержание $Ca^{"}$ 0,3 мг)

Промывная жидкость	Количество промываний	Найдено $Ca^{"}$, мг	Отклонения		
			мг	%	отдельные определения (макс.), %
Дистиллированная вода, температуры: 18—20°	2	0,297	—0,003	—1,0	—1,3; —0,7
18—20°	3	0,293	—0,007	—2,3	—2,7; —1,3
18—20°	4	0,290	—0,010	—3,3	—4,0; —2,7
8—10°	3	0,295	—0,005	—1,7	—2,0; —1,3
1—2°	3	0,296	—0,004	—1,3	—2,0; —0,7
2%-й аммиак, температуры: 18—20°	2	0,303	+0,003	+1,0	±0,0; +1,3
18—20°	3	0,296	—0,004	—1,3	—2,7; —0,7
Насыщенный раствор CaC_2O_4, температуры: 18—20°	2	0,310	+0,010	+3,3	+2,7; +4,0
18—20°	3	0,305	+0,005	+1,7	+0,7; +2,7
18—20°	4	0,301	+0,001	+0,3	—0,7; +1,3
18—20°	5	0,299	—0,001	—0,3	—1,3; +0,7

Из данных табл. 2 следует, что наилучшие результаты получаются при четырехкратном промывании осадка насыщенным раствором оксалата кальция (такая же величина ошибки получается и при пятикратном промывании, но увеличение числа промываний связано с потерей времени).

Промывание 2%-м аммиаком дает при двухкратном промывании повышенные результаты, а при трехкратном — пониженные. Это происхо-

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

дит, вероятно, вследствие того, что в первом случае не полностью удаляется из осадка в остающейся жидкости оксалат аммония, а во втором случае имеет место растворение осадка и образование $CaCO_3$ за счет углекислоты, поглощенной аммиаком.

Промывание дестиллированной водой дает во всех случаях пониженные результаты, причем при трехкратном промывании водой комнатной температуры получается ошибка в 2,3%, а при четырехкратном ошибка увеличивается до 3,3%. Промывание водой, охлажденной под краном водопровода (температура 8—10°), уменьшает ошибку до —1,7%, а охлажденной льдом (1—2°) — до —1,3%. Очевидно, промывание дестиллированной водой нельзя рекомендовать, но если таковое в силу каких-то обстоятельств все же производится, то следует пользоваться водой, охлажденной до температуры 1—2°, а если этой возможности не представляется, то промывание должно быть двухкратным.

Для получения надежных результатов промывание нужно производить не ранее, чем через 2 часа после осаждения. Опыты показали, что более раннее промывание раствором CaC_2O_4 приводит к ошибкам в определении.

Таким образом, наиболее приемлемыми условиями промывания осадка оксалата кальция при микрохимическом объемном методе, дающими хорошие результаты, является четырехкратное промывание по 3 мл насыщенным раствором CaC_2O_4 через 2—18 час. после его осаждения.

Следует отметить, что пользование насыщенным раствором CaC_2O_4 требует некоторой предосторожности. Так, при промывании осадка раствором, который настаивался на CaC_2O_4 в течение 10 месяцев на свету при комнатной температуре, мы получили сильно повышенные результаты — до 9% и более. Объясняется это следующим: при длительном насыщении раствора оксалата кальция происходит постепенное его разложение в растворе с образованием гидроокиси, сильно ускоряющееся на свету и с повышением температуры.

При промывании таким раствором находящийся в нем кальций в виде гидроокиси осаждается оксалатом аммония (появляется муть), который в дальнейшем титруется перманганатом калия.

Исследование показало, что раствор, который насыщался CaC_2O_4 в течение 10 месяцев на свету при комнатной температуре, содержал в виде гидроокиси 15 мг $Ca^{\cdot\cdot}$/л, неэквивалентного C_2O_4''. Следовательно, если полное его осаждение произойдет при первом промывании (из 3 мл раствора), то ошибка (при навеске 0,3 мг $Ca^{\cdot\cdot}$) может достигнуть +15%.

Очевидно, при работе с раствором CaC_2O_4 нужно соблюдать определенные условия, которые, по нашим наблюдениям, сводятся к следующему.

Раствор должен насыщаться свежеприготовленным оксалатом кальция в темноте и прохладном месте, в хорошо закрытой посуде, в течение 3—6 дней, при периодическом взбалтывании. После этого его отделяют от основной массы осадка декантированием, а затем фильтруют через плотный, хорошо промытый горячей водой бумажный фильтр. Перед фильтрованием следует произвести испытание на присутствие кальция, неэквивалентного оксалат-иону. Для этого к раствору добавляют несколько капель оксалата аммония; если при этом не образуется мути, в растворе содержится практически только CaC_2O_4 и он пригоден для употребления.

Приготовленный насыщенный раствор оксалата кальция следует сохранять в темном и прохладном месте, в хорошо закрытой посуде из устойчивого стекла. При таких условиях он может сохраняться без изменения более 6 месяцев.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

3. ТИТРОВАНИЕ ОСАДКА ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ (ИНДИКАТОРНАЯ ПОПРАВКА)

При осаждении кальция объемным перманганатометрическим методом осажденный CaC_2O_4 растворяется в кислоте и титруется перманганатом калия.

Для растворения осадка большинством авторов рекомендуется серная кислота, но некоторые предпочитают соляную [8] или азотную [9, 15]. Наибольшее распространение получила серная кислота в связи с рядом преимуществ ее перед остальными.

И. М. Коренман [16], как и ряд других авторов, рекомендует для этой цели употреблять 1 н. раствор серной кислоты в количестве 5 мл. В. Е. Предтеченский и др. [12], Крамер и Тисдаль [14] считают достаточным 2 мл кислоты той же концентрации.

Как показала практика, большой объем жидкости в центрифужной пробирке приводит к некоторым неудобствам. Так, при растворении осадка 5 мл 1 н. серной кислоты взбалтывание содержимого пробирки не приводит к быстрому его растворению, а достигается лишь при размешивании осадка стеклянной палочкой. Титрование также усложняется вследствие плохого перемешивания при взбалтывании большого объема титруемого раствора, а при пользовании стеклянной палочкой становится кропотливым и длительным.

Чтобы устранить это, мы произвели ряд опытов с уменьшенным объемом титруемого раствора за счет увеличения концентрации серной кислоты. Устойчивые и сравнительно точные результаты получаются при добавлении 0,8 —1 мл 8%-й серной кислоты. При наливании этого раствора кислоты на осадок последний легко взбалтывается и быстро растворяется. Титрование в этом случае также удобное.

При объемном определении кальция, в особенности микрохимическом, большое значение имеет индикаторная поправка или, иначе говоря, правильное определение конца титрования. Неправильное определение конца титрования, по нашему мнению, является основным источником ошибок этого метода.

Как известно, титрование раствора щавелевой кислоты (выделенной при растворении осадка) перманганатом калия производится до появления розовой окраски. Для учета количества $KMnO_4$, расходуемого на получение этой окраски, вводится индикаторная поправка. Величина этой поправки не постоянна и потому различными авторами учитывается по-разному.

Так, де Ваард [9] рекомендует всегда вычитать из израсходованного на титрование 0,01 н. раствора $KMnO_4$ 0,02 мл, В. Е. Предтеченский и др. [12] — 0,03 мл. С. Д. Балаховский [17] предлагает определять поправку путем титрования слепого опыта до появления первых следов розовой окраски. Кларк [10], Крамер и Тисдаль [14] не находят вообще нужным вводить индикаторную поправку и производят определение без учета ее.

Нами установлено, что величина индикаторной поправки при титровании 0,01 н. раствором $KMnO_4$ в центрифужной пробирке лежит в пределах 0,02—0,06 мл раствора перманганата калия. Следовательно, ошибка титрования при навеске кальция, например 0,3 мг, может быть: а) без индикаторной поправки +1,3, +4%, б) при поправке — 0,02 мл, ± 0,0, +2,7%, в) при поправке — 0,03, —0,7%, +2%. При меньших навесках ошибка, естественно, повышается, и уже при навеске 0,15 мг она увеличивается вдвое.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Для учета истинного объема раствора перманганата калия, расходуемого на получение розовой окраски жидкости, мы рекомендуем точку конца титрования определять путем сравнения полученной окраски (от последней порции $KMnO_4$) с окраской стандартных растворов, отвечающим по цвету определенным количествам миллилитров перманганата калия.

Работа выполняется следующим образом.

Прежде всего готовится раствор для шкалы стандартов. Для этого 40 г основного фуксина растворяют в 1 л воды. 2,7 мл этого раствора помещают в колбочку емкостью 100 мл и наливают 30—50 мл воды. Затем добавляют 2 мл 1 н. раствора сернокислой меди (124,85 г. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1 л) и доводят водой до метки. Приготовленная жидкость по окраске соответствует 0,0002 н. раствору перманганата калия, или, в соответствии с ее назначением, можно сказать так: 1 мл этой жидкости по окраске соответствует такому раствору, в 1 мл которого заключается 0,02 мл 0,01 н. раствора $KMnO_4$.

Далее заготавливают 5 скляночек или колбочек на 30—50 мл с надписями: 0,06; 0,05; 0,04; 0,03; 0,02. Во вторую скляночку (с надписью «0,5») наливают 25 мл приготовленного розового раствора и 5 мл воды, в третью — 20 мл раствора и 10 мл воды, в четвертую — по 15 мл того и другого и в пятую — 10 мл раствора и 20 мл воды. Остаток выливают в первую скляночку (с надписью «0,06»). Затем берут 5 центрифужных пробирок, таких же, как и те, в которых будет производиться титрование, и делают такие же надписи (0,06; 0,05; и т. д.). В эти пробирки отмеривают из скляночек в соответствии с надписями по 3 мл жидкости (закрывают резиновыми пробками) и получают таким образом шкалу индикаторных поправок.

В темном месте и в закрытом виде шкала может сохраняться без чувствительного изменения цвета в течение 1 месяца, приготовленные для шкалы растворы в тех же условиях — в течение 6 месяцев, раствор фуксина — в течение нескольких лет.

Титрование производится в той же центрифужной пробирке, в которой производилось осаждение и промывание оксалата кальция. Вначале титруют, выпуская из микробюретки по 0,1 мл 0,01 н. раствора перманганата калия, а под конец — более осторожно, меньшими порциями. Когда появилась розовая окраска, ее сравнивают с окраской стандартных растворов шкалы, для чего ставят обе пробирки рядом на белый фон и рассматривают находящиеся в них жидкости сверху. При неточном совпадении окраски с подобранным стандартом пробирку с оттитрованным раствором ставят посередине, а по бокам — две пробирки шкалы (с наиболее близкой окраской) и определяют, к какому стандартному раствору окраска ближе. Отмечают цифру на пробирке подобранного стандартного раствора, означающую то количество миллилитров, которое израсходовано на образование розовой окраски и которое надо вычесть из количества миллилитров, пошедших на титрование (индикаторная поправка). Параллельно ставится слепой опыт, величина которого определяется также с помощью шкалы стандартов.

Наши опыты с применением шкалы, изготовленной из соответствующих растворов перманганата калия, не дали положительных результатов: растворы быстро желтеют и шкала через несколько часов становится непригодной.

Определение поправки с помощью шкалы уменьшает ошибку на 2—4% и делает процесс титрования быстрым и удобным.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Для наглядности и подтверждения наших выводов о зависимости результатов определения от способа учета индикаторной поправки приводим результаты определения кальция микрометодом, при различных способах определения конца титрования (табл. 3, данные одного из многочисленных наших опытов).

Хотя цифры табл. 3 являются лишь примером, однако и по ним можно сделать заключение, что наибольшая ошибка (+3,5%) получается при определении кальция без учета индикаторной поправки (по Кларку, Крамеру и Тисдалю). Ошибка уменьшается при введении эмпирической поправки 0,02 (+2,3%) и становится еще меньше при поправке 0,03 (1,5%), какую рекомендует вводить В. Е. Предтеченский. При пользовании шкалой стандартов ошибка наименьшая (0,7%). Отмечаются также большие отклонения в параллельных определениях (последняя графа табл. 3) при пользовании эмпирической индикаторной поправкой и без

Таблица 3

Пример зависимости результатов определения кальция от способа учета индикаторной поправки и уменьшение ошибки при правильном ее учете

(Действительное содержание $Ca^{\cdot\cdot}$ 0,3 мг, слепой опыт—0,2 мл, $K_{KMnO_4} = 0{,}98$)

Способ определения индикаторной поправки	№ определения	Израсходовано раствора $KMnO_4$, мл	Индикаторная поправка	Количество раствора $KMnO_4$ после вычитания поправок: индикаторной и на слепой опыт, мл	Найдено $Ca^{\cdot\cdot}$, мг	Отклонения		
						мг	%	отдельные определения (макс.), %
Без учета индикаторной поправки (по Кларку, Крамеру и Тисдалю)	1	1,62	—	1,60	0,314	+0,014	+4,7	—
	2	1,57	—	1,55	0,304	+0,004	+1,3	—
	3	1,59	—	1,57	0,308	+0,008	+2,7	—
	4	1,63	—	1,61	0,316	+0,016	+5,3	—
Среднее . . .	—	1,60	—	1,58	0,311	+0,011	+3,5	+1,3 +5,3
По де Ваарду — вычитание 0,02 мл	1	1,62	0,02	1,58	0,310	+0,010	+3,3	—
	2	1,57	0,02	1,53	0,300	±0,000	±0,0	—
	3	1,59	0,02	1,55	0,304	+0,004	+1,3	—
	4	1,63	0,02	1,59	0,312	+0,012	+4,0	—
Среднее . . .	—	1,60	0,02	1,56	0,307	+0,007	+2,3	±0,0 +4,0
По Предтеченскому — вычитание 0,03 мл	1	1,62	0,03	1,57	0,308	+0,008	+2,7	—
	2	1,57	0,03	1,52	0,298	—0,002	—0,7	—
	3	1,59	0,03	1,54	0,302	+0,002	+0,7	—
	4	1,63	0,03	1,58	0,310	+0,010	+3,3	—
Среднее . . .	—	1,60	0,03	1,55	0,305	+0,005	+1,5	—0,7 +3,3
По шкале автора	1	1,62	0,06	1,54	0,302	+0,002	+0,7	—
	2	1,57	0,02	0,53	0,300	±0,000	±0,0	—
	3	1,59	0,03	1,54	0,302	+0,002	+0,7	—
	4	1,63	0,06	1,55	0,304	+0,004	+1,3	—
Среднее . . .	—	1,60	0,04	1,54	0,302	+0,002	+0,7	±0,0 +1,3

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

учета ее, что гораздо в меньшей мере имеет место в случае определения поправки с помощью шкалы.

Если исходить из полученных данных отклонений параллельных опытов, то ошибка определения от +3,3 до +5,3%, которая может получиться при пользовании эмпирической поправкой и без введения ее, при пользовании шкалой стандартов, уменьшается до +1,3%.

4. ТОЧНОСТЬ МИКРОХИМИЧЕСКОГО ОБЪЕМНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

Для решения вопроса о точности микрохимического объемного метода мы произвели определение кальция этим методом при различных навесках. Определение производилось в условиях предлагаемой нами прописи. Результаты этих определений приведены в табл. 4.

При больших навесках $Ca^{"}$ данные получаются повышенные. Ошибка увеличивается с увеличением навески; при навеске 0,4 мг она равна +2%. Это происходит, вероятно, вследствие неполного отмывания сравнительно большого осадка от захваченных оксалатов. При малых навесках данные понижены; при навеске 0,019 мг ошибка достигает —5,5%, хотя абсолютная величина ошибки незначительная (0,001 мг). Цифры 0,019 и 0,018 для практических целей равноценны.

Таблица 4

Точность микрохимического метода определения кальция
(среднее из 4 определений)

№ раствора	Содержание $Ca^{"}$ в навеске, мг	Найдено $Ca^{"}$, мг	Отклонения		
			мг	%	отдельные определения (макс.), %
1	0,400	0,408	+0,008	+2,0	+2,0; +2,5
2	0,300	0,303	+0,003	+1,0	—0,7; +1,3
3	0,150	0,151	+0,001	+0,7	—0,7; +2,0
4	0,075	0,075	±0,000	±0,0	±1,3
5	0,038	0,037	—0,001	—2,7	±0,0; — 2,7
6	0,019	0,018	—0,001	—5,5	±0,0; —15,8

Увеличение отрицательной ошибки с уменьшением навески связано, очевидно, с тем, что наряду с полным отмыванием осадка происходит частичное его растворение, которое в данном случае сильно сказывается на результатах (при больших навесках это, вероятно, компенсируется неотмытым оксалатом).

Если исходить из результатов определения, полученных с навесками 0,075—0,04 мг, то можно сказать, что ошибка определения по этому методу при указанных навесках (и параллельных опытах) равна в среднем 1% в сторону повышения.

Для сравнения результатов определений, получаемых в рекомендуемых нами условиях, с результатами, которые получаются при условиях, рекомендуемых другими авторами, мы произвели параллельные определения кальция по прописи различных авторов. Данные сведены в табл. 5.

Отметим следующие особенности.

Определение кальция по И. М. Коренману [13], который рекомендует осаждать оксалат кальция из слабо уксуснокислого раствора (к которому

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 5

Точность определения кальция различными микрохимическими методами
(Действительное содержание Ca^{++} 0,3 мг)

Метод определения	Найдено Ca^{++}, мг	Отклонения		
		мг	%	отдельные определения (макс.), %
По Кореньману	0,309	+0,009	+3,0	+2,0; +3,3
По Предтеченскому	0,308	+0,008	+2,7	+2,0; +3,3
По де Ваарду	0,286	—0,014	—5,0	—0,7; —7,0
По автору	0,302	+0,002	+0,7	+0,0; +1,3

предварительно добавляется аммиак), а осадок дважды промывается 2%-м аммиаком, получаются повышенные результаты, с ошибкой +3%. Это объясняется, по всей вероятности, тем, что в этих условиях получается очень мелкий кристаллический осадок, плохо отмывающийся, как указывают Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц и А. П. Мусакин [18], от захваченных оксалатов, а также вследствие вычитания эмпирической индикаторной поправки 0,02, которая в действительности бывает больше.

Результаты определения, выполненного в условиях, рекомендуемых В. Е. Предтеченским [12] также повышенные, хотя и с немного меньшей ошибкой (+2,7%). Причина этого та же, что и в первом случае, а уменьшение ошибки объясняется, очевидно, вычитанием не 0,02, а 0,03.

По де Ваарду [9], который рекомендует промывать осадок водой и растворять его в азотной кислоте, получается резко пониженный результат, что можно объяснить растворимостью осадка в воде при промывании. Следует отметить, что этот метод имеет еще и тот недостаток, что при каждом определении приходится устанавливать величину титруемости азотной кислоты перманганатом калия за счет содержания в ней нитритов.

Полученная ошибка в рекомендуемых нами условиях равна +0,7% при максимальном отклонении параллельных определений (+1,3%).

Таким образом, полученные данные дают основание считать, что ошибка определения кальция объемным микрометодом (при навеске 0,3 мг Ca^{++}), достигающая 5% при выполнении его в условиях, рекомендуемых различными авторами, снижается до 1% при выполнении анализа в наших условиях.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИЯ

Из многочисленных работ по этому вопросу наиболее рекомендованными методами определения кальция являются следующие: а) осаждение кальция в кислой среде [2, 5, 15, 19 и др.], б) осаждение в присутствии хлористого аммония (8, 20, 21 и др.] и в) переосаждение кальция (16, 18, 22 и др.].

В соответствии с этим и были проведены исследования. Для их выполнения изготовлено 9 растворов, содержащих 0,3 г/л кальция и различные концентрации магния (см. вторую графу табл. 6, 7 и 8). Для растворов употреблялся хлористый магний (чистый для анализа), из которого готовился химически чистый препарат по А. П. Обухову и В. П. Лаврову [23]. Из этих растворов брались навески в 1 мл, в которых определялся кальций микрометодом.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Результаты опытов определения кальция в присутствии магния при осаждении его в кислой среде приведены в табл. 6 (однократное осаждение производилось в описанных выше условиях из солянокислого раствора с последующей нейтрализацией аммиаком до pH 6,2).

Таблица 6

Микрохимическое определение кальция в присутствии различных количеств магния

(Действительное содержание Ca^{++} 0,3 мг/мл)

№ раствора	Концентрация Mg^{++}, г/л	Отношение Ca^{++}/Mg^{++}	Найдено Ca^{++}, мг/мл	Отклонения		
				мг/мл	%	отдельные определения (макс.), %
1	Магний не добавлялся		0,303	+0,003	+ 1,0	+ 0,7; + 2,0
2	0,15	1 : 0,5	0,304	+0,004	+ 1,3	+ 0,7; + 2,0
3	0,30	1 : 1	0,301	+0,001	+ 0,3	— 0,7; + 1,3
4	1,50	1 : 5	0,308	+0,008	+ 2,7	+ 2,0; + 3,3
5	3,00	1 : 10	0,309	+0,009	+ 3,0	+ 2,0; + 3,3
6	6,00	1 : 20	0,310	+0,010	+ 3,3	+ 2,0; + 4,0
7	9,00	1 : 30	0,310	+0,010	+ 3,3	+ 2,0; + 5,0
8	12,00	1 : 40	0,311	+0,011	+ 3,7	+ 2,0; + 5,0
9	15,00	1 : 50	0,323	+0,023	+ 8,0	+ 5,0; +13,0
10	18,00	1 : 60	0,354	+0,054	+18,0	+10,0; +26,0

Из данных следует, что заметное соосаждение оксалата магния начинается при 1,5 г магния в 1 л и увеличивается с повышением его концентрации.

Результаты определения кальция в тех же условиях, но в присутствии хлористого аммония, содержание которого в реагирующем растворе составляло 5%, приведены в табл. 7.

Таблица 7

Микрохимическое определение кальция в присутствии различных количеств магния. Осаждение произведено в 5%-м растворе хлористого аммония

(Действительное содержание Ca^{++} 0,3 мг/мл)

№ раствора	Концентрация Mg^{++}, г/л	Отношение Ca^{++}/Mg^{++}	Найдено Ca^{++}, мг/мл	Отклонения		
				мг/мл	%	отдельные определения (макс.), %
1	Магний не добавлялся		0,303	+0,003	+1,0	+1,0
2	0,15	1 : 0,5	0,301	+0,001	+0,3	±0,7
3	0,30	1 : 1	0,301	+0,001	+0,3	±0,7
4	1,50	1 : 5	0,304	+0,004	+1,3	+1,0; +2,0
5	3,00	1 : 10	0,306	+0,006	+2,0	+2,0; +3,3
6	6,00	1 : 20	0,307	+0,007	+2,3	+2,3; +3,0
7	9,00	1 : 30	0,309	+0,009	+3,0	+3,0
8	12,00	1 : 40	0,313	+0,013	+4,3	+4,3
9	15,00	1 : 50	0,315	+0,015	+5,0	+5,0
10	18,00	1 : 60	3,318	+0,018	+6,0	+6,0

Согласно полученным результатам ошибка по сравнению с рассмотренным случаем во всех определениях уменьшилась вследствие, очевидно, частичного растворения соосаждающего оксалата магния хлористым аммонием. Наряду с этим, вероятно, имела место и компенсация одних ошибок

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

другими (уменьшение ошибки соосаждения оксалата магния за счет растворения оксалата кальция хлористым аммонием).

Все же в таких условиях, повидимому, можно производить определение кальция в присутствии до 6 г/л магния с ошибкой 1—2% в сторону увеличения.

Таблица 8

Микрохимическое определение кальция в присутствии различных количеств магния. Определено с переосаждением

(Действительное содержание $Ca^{"}$ 0,3 мг/мл)

№ раствора	Концентрации $Mg^{"}$, г/л	Отношение $Ca^{"}/Mg^{"}$	Найдено $Ca^{"}$, мг/мл	Отклонения		
				мг/мл	%	отдельные определения (макс.), %
1	Магний не добавлялся		0,304	+0,004	+1,3	+1,3
2	0,15	1 : 0,5	0,304	+0,004	+1,3	+1,3
3	0,30	1 : 1	0,298	—0,002	—0,7	—1,3; ±0,0
4	1,50	1 : 5	0,300	±0,000	±0,0	±1,3
5	3,00	1 : 10	0,299	—0,001	—0,3	—0,7; ±0,0
6	6,00	1 : 20	0,294	—0,006	—2,0	—2,7; —0,7
7	9,00	1 : 30	0,294	—0,006	—2,0	—2,0
8	12,00	1 : 40	0,284	—0,016	—6,0	—7,0; —5,0
9	15,00	1 : 50	0,285	—0,025	—8,0	—9,0; —7,0
10	18,00	1 : 60	0,278	—0,022	—7,0	—8,0; —6,0

В табл. 8 помещены данные определения кальция из аналогичных растворов, но с переосаждением. Переосаждение проводилось следующим образом. Через 1—2 часа после первого осаждения кальция содержимое пробирки центрифугировалось, жидкость над осадком удалялась отсасыванием и осадок растворялся 2 каплями концентрированной соляной кислоты. Затем в пробирки добавлялось по 1 мл дестиллированной воды и снова осаждался кальций по предыдущему способу.

Данные этих опытов резко отличаются от предыдущих в том смысле, что с увеличением концентрации магния результаты определения уменьшаются от —0,3% при концентрации магния 3 г/л до —7% при концентрации 18 г/л.

Это, повидимому, можно объяснить следующим. При первом осаждении происходит частичное растворение осадка в растворе соли магния, которое компенсируется осажденным его оксалатом. При втором же осаждении магний практически не соосаждается и растворенная часть оксалата кальция не компенсируется.

Таким образом, суммируя все сказанное об определении кальция в присутствии магния, можно сделать следующее заключение.

Определение кальция микрохимическим объемным методом при условии осаждения его из солянокислого раствора, с последующей нейтрализацией аммиаком до pH 6,2 может выполняться в присутствии магния до 1,5 г/л (при содержании $Ca^{"}$ 0,3 г/л), с ошибкой 1—2% в сторону повышения (отношение Ca : Mg = 1 : 5). При осаждении кальция в присутствии хлористого аммония (5% NH_4Cl) такие же данные получаются при концентрации магния до 6 г/л (Ca : Mg=1 : 20). Переосаждение дает возможность определять кальций в присутствии больших количеств магния, причем в присутствии до 3 г/л $Mg^{"}$ (Ca : Mg =1 : 10), результаты получаются в общем повышенные (до 1,3%), с 3 до 9 г/л ($Ca^{"}$: Mg =1 : 30) — понижение (до 2%).

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Так как все природные воды за исключением рассолов содержат меньше указанных выше количеств магния, то, очевидно, при гидрохимическом анализе, когда требуется не более 1—2% точности, можно пользоваться этим методом определения кальция. В случаях повышенного содержания магния (свыше 1,5 г/л) нужно прибегать к переосаждению, а лучше разбавлять, если позволяет содержание кальция.

Присутствие железа до 500 мг/л, как показали наши опыты, не мешает определению, так как оно с избытком оксалата образует растворимые комплексные соединения, благодаря чему удерживается в растворе [24]. Однако при больших содержаниях железа в воде (250—500 мг/л) перед добавлением оксалата аммония в раствор следует добавить 1 каплю 3%-й перекиси водорода для окисления двухвалентного железа в трехвалентное.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

С целью проверки точности и пригодности микрохимического объемного метода для гидрохимических исследований мы произвели определение кальция этим методом в ряде образцов природных вод. Для сравнения приведены также результаты определения кальция в мелу и гипсе (табл. 9).

Таблица 9

Результаты определения кальция в природных водах и некоторых материалах

Анализируемое вещество	Найдено Ca^{++}, г/кг			Отклонения по сравнению со взвеш. в виде $CaSO_4$			
	весовым методом		микрохимическим методом		микрохимически		
	взвешено в виде CaO	взвешено в виде $CaSO_4$		весовая форма CaO, %	г Ca^{++}	%	отдельные определения (макс.), %
Вода источника «Людмила» курорта Моршин	0,520	0,510	0,512	+2,0	+0,002	+0,4	+0,4
Вода источника № 4 курорта Моршин	0,0223	0,0217	0,0216	+3,0	+0,0001	+0,5	±0,0; +1,0
Вода источника «Синяк» курорта Синяк	0,261	0,254	0,250	+2,7	—0,004	—1,6	—0,4; —2,8
Вода источника «Людвиг» курорта Любен-Великий	0,419	0,409	0,413	+2,4	+0,004	+1,0	±0,0; +2,0
Вода источника «Адольф» курорта Любен-Великий	0,577	0,568	0,573	+1,6	+0,005	+0,9	+0,5; +1,2
Гипс жженый	266,9	261,1	264,3	+2.2	+3,2	+1,2	+0,6; +1,8
Мел	410,9	398,8	400,2	+3,0	+1,3	+0,3	±0,0; +0,7

Примечание. Для определения кальция в воде источника № 4 макрохимически 500 г воды упарено до 50 г, микрохимически — 10 г упарено до 2 г.

Согласно полученным данным, ошибка микрохимического определения кальция по сравнению с весовым при взвешивании его в виде $CaSO_4$ равна в среднем 1% с тенденцией в сторону повышения. Взвешивание в виде CaO (охлаждение в эксикаторе с H_2SO_4) дало худшие результаты (ошибка примерно 2,5%).

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Это согласуется с данными исследователей, проверявших точность весовых определений кальция. Согласно данным К. Г. Лазарева [25], точность весового определения кальция при взвешивании в виде $CaSO_4$ равна в среднем —0,12%, а в виде CaO, при соблюдении особых мер предосторожности, +0,6%. По данным П. Капинского и Е. Губаревой [26], взвешивание в виде $CaSO_4$ дает ошибку +0,3%, а в виде CaO +1,9%.

Следовательно, микрохимическое определение кальция по точности стоит ниже весового определения, если кальций взвешивается в виде $CaSO_4$, но не уступает ему при взвешивании в виде CaO.

На основании проведенных исследований определение кальция в природной воде объемным микрохимическим методом нами рекомендуется производить в следующих условиях.

Навеску в 1 мл воды, содержащую 0,07—0,4 мг кальция, помещают в центрифужную пробирку и подкисляют 1 каплей концентрированной соляной кислоты. К жидкости добавляют 2 капли водного раствора метилового красного и после взбалтывания 1 мл насыщенного раствора оксалата аммония, приливая его таким образом, чтобы он попадал прямо в жидкость, а не по стенкам пробирки. Жидкость взбалтывают, оставляют стоять 1—2 мин. и медленно нейтрализуют (на белом фоне) 1%-м аммиаком до перехода метилового красного в желтый цвет. Нейтрализацию удобно проводить, пользуясь бюреткой (с резиновой трубкой и бусом), из которой по каплям, а под конец по стенкам пробирки добавляют аммиак при взбалтывании ее содержимого.

Через 2—18 час. центрифугируют 3 мин. (1200—1500 оборотов в 1 мин.), жидкость над осадком отсасывают и наливают на осадок 3 мл насыщенного раствора оксалата кальция, пуская его по стенкам пробирки для смывания оксалатов. Осадок взмучивают ударами по пробирке безымянным пальцем (в то время как большим и указательным пальцами пробирку держат за верхний край) и снова центрифугируют. Промывание производят 4 раза. Промытый осадок оксалата кальция растворяют в 1 мл 8%-й серной кислоты (для ускорения растворения осадок взмучивают указанным выше способом). После полного растворения осадка пробирку ставят на 1 мин. на кипящую водяную баню и затем титруют горячий раствор из микробюретки 0,01 н. раствором перманганата калия до розовой окраски.

Полученную окраску сравнивают с окраской стандартных растворов шкалы индикаторных поправок. Отмечают написанную на стандарте цифру, означающую количество миллилитров 0,01 н. раствора $KMnO_4$, пошедшего на образование розовой окраски. Эта цифра (индикаторная поправка) вычитается из количества миллилитров, израсходованных на титрование. Параллельно ставится слепой опыт, величина которого определяется также с помощью шкалы поправок.

Если вода содержит большое количество железа (более 250 мг/л), перед подкислением взятой навески добавляют 1 каплю 3%-й перекиси водорода (чистой) и далее поступают, как описано выше.

При содержании в воде более 1,5 г/л магния производят переосаждение. Для этого через 2 часа после первого осаждения (описанным выше способом) содержимое пробирки центрифугируют, жидкость над осадком удаляют отсасыванием и осадок растворяют 2 каплями концентрированной соляной кислоты. Затем добавляют 1 мл дистиллированной воды, снова осаждают по предыдущему и далее поступают, как описано выше.

Ставятся параллельные определения. При параллельных исследованиях одно определение занимает 18—20 мин.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Этим методом можно определить содержание кальция в воде при навеске последнего 0,07—0,4 мг и содержании магния до 1,5 мг (без переосаждения) с точностью 1—2% в сторону увеличения. Переосаждение позволяет определять кальций в присутствии до 9 мг магния, с такой же примерно точностью в сторону понижения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Воронин. Анализ рассола объемным путем. Химич. промышл., 1930, VII, 159—161.
2. Е. Позиер. Применение газообразных осадителей в весовом анализе. Журн. прикл. хим., 1936, IX, 2283—2296.
3. В. Пагирев. Об определении кальция в виде щавелевокислой соли. Журн. Русск. Физико-химич. общ., 1902, XXXIV, 195—199.
4. I. M. Kolthoff a. E. B. Sandell. (Исследования над осаждением. IV. Соосаждение ионов щелочных металлов с оксалатом кальция и адсорбционные свойства последнего). Journ. Phys. Chem., 1933, XXXVII, № 4, 443—458.
5. И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендэл. Количественный анализ. М.—Л., 1948, 364—368, 625—626.
6. Ю. В. Корякин. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1947, 218.
7. Н. А. Тананаев и Х. Н. Починок. О растворимости щавелевокислого кальция. Заводск. лабор., 1932, № 4, 12—38.
8. А. Н. Амиантов Объемное определение кальция и магния в воде (микрометодом). Журн. прикл. хим., 1934, VII, вып. 4, 632—635.
9. D. de Waard (Микроопределение кальция в крови, сыворотке и других органических веществах). Bioch. Ztschr., 1919, 97, 176—185.
10. Clark, Journ. biol. chem., 49 (487), 14 (цит. по [17]).
11. А. М. Васильев и Л. А. Васильева. К вопросу о весовом определении кальция и магния. Тр Казанск. химико-технолог. инст. им. С. М. Кирова, 1934, № 3, 67—72.
12. В. Е. Предтеченский, В. М. Боровская, Л. Т. Марголина. Лабораторные методы исследования. Медгиз, 1950, 224—227.
13. И. М. Коренман. Количественный микрохимический анализ. М.—Л., 1949, 187—188.
14. Kramer a. Tisdal, John. Hopk. Hosp. Bull., 1920; Journ. biol. chem., 1922, 53 (241), (Цит по [17]).
15. М. Тананаев. Об'ємний аналіз. Харьков—Киев, 1937, 375—377.
16. И. М. Коренман. Количественный микрохимический анализ. (Обзор). Заводск. лабор., 1934, № 10, 961—967.
17. С. Д. Балаховский. Микрохимический анализ крови. М., 1932, 93—94.
18. Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, А. П. Мусакин. Количественный анализ. М.—Л., 1948, 97—112.
19. Н. П. Красовский. Аналитическая химия. Медгиз, 1950, 104—109.
20. G. Luff (Оксалатное разделение кальция и магния). Z. anal. chem., 1925, LXV, 439—448.
21. А. И. Бурштейн. Методы санитарно-гигиенических исследований. Киев, 1950, 324—325.
22. Ф. Треадвел Курс аналитической химии. М.—Л., 1931, II, 60—61.
23. А. П. Обухов и В. П. Лавров. Журн. прикл. хим., 1931, № 7—8, 994 (цит. по [6]).
24. В. И. Петрашень. Качественный химический анализ. М.—Л., 1948, 529.
25. К. Г. Лазарев. Точность некоторых весовых и объемных методов определения кальция в выделенном осадке его оксалата Гидрохим матер., 1948, XIV, 38—63.
26. П. Кашинский и Е. Губарева. Опыты по применению некоторых методов определения солевых примесей в воде. Гидрохим. матер., 1930, VI, 1—31.

Курорт Моршин

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)
ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

Л. А. КУЛЬСКИЙ, И. Т. ГОРОНОВСКИЙ, Т. М. РОВИНСКАЯ

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДЫ КАК МЕТОД КОНТРОЛЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ АГРЕССИВНОСТИ

Содержащаяся в природной воде углекислота подразделяется на связанную углекислоту (углекислоту, входящую в состав химических соединений — карбонатов и гидрокарбонатов) и свободную углекислоту, которая делится на равновесную, обеспечивающую устойчивость гидрокарбонатов в растворе и агрессивную, представляющую собой избыточное количество углекислоты.

Вода, содержащая агрессивную углекислоту, а также мягкая вода с жесткостью до 2 мг-экв./л растворяет защитные карбонатные осадки в трубопроводах и этим способствует их усиленной коррозии. При этом происходит денатурирование воды солями железа, создаются условия для развития железобактерий. Все это отрицательно сказывается на вкусовых качествах воды. Вода, содержащая агрессивную углекислоту, разрушающе действует на бетонные сооружения, что вызывает ряд производственных осложнений при ее обработке.

Содержание агрессивной углекислоты в природных водах открытых водоемов обычно незначительно. Основные количества агрессивной углекислоты появляются в воде в результате очистки ее коагуляцией.

В природных водах, содержащих гидрокарбонаты, гидролиз коагулянтов протекает по уравнению:

$$Me^{+++} + 3HCO_3' + H_2O = \downarrow Me(OH)_3 + 3H_2CO_3,$$

где Me^{+++} — ионы Al^{+++} или Fe^{+++}. Каждые 100 мг введенного сернокислого алюминия вызывают появление в воде 78 мг углекислоты.

В связи с этим непрерывный автоматический контроль углекислоты агрессивности воды на водопроводах очень важен для предотвращения указанных выше нежелательных явлений.

Существующие в настоящее время методы определения карбонатной агрессивности воды или стабильности воды (по изменению щелочности воды после контакта ее с карбонатом кальция, по данным химического анализа и др.) не пригодны для использования их в автоматическом приборе.

Нами была исследована возможность использования метода измерения электропроводности воды для работы автоматического самозаписывающего прибора, что позволило бы осуществить переход от измеряемых химических величин к электрическим.

Как известно, электропроводность растворов определяется подвижностью и концентрацией находящихся в них ионов.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

На основании закона о независимости подвижностей ионов можно принять, что в таких разбавленных растворах, какими являются природные пресные воды, общая электропроводность аддитивно слагается из электропроводностей отдельных солей [1].

Рядом авторов [2, 3] выведены эмпирические формулы, устанавливающие связь электропроводности воды с плотным остатком, жесткостью и щелочностью воды.

Как видно из рис. 1, для большинства вод открытых водоемов доминирующими являются гидрокарбонатные соли. Концентрация их подвержена значительным колебаниям в течение года, концентрации же хло-

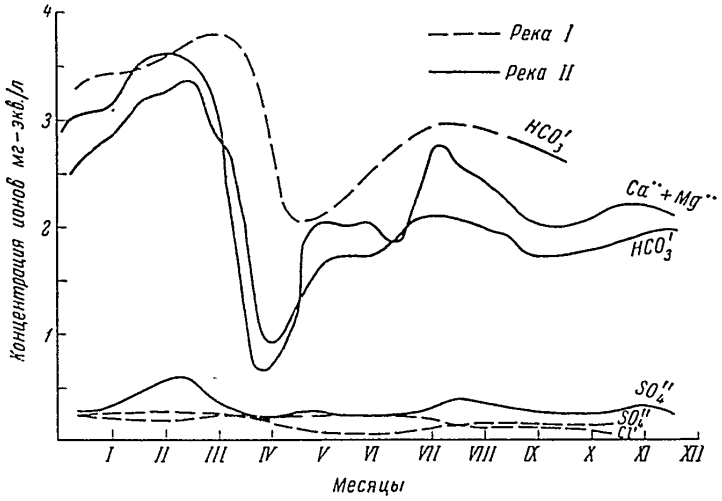

Рис. 1. Сезонное изменение ионного состава воды двух крупных рек.

ридов и сульфатов очень малы и изменяются незначительно. Поэтому сезонные изменения удельной электропроводности большинства природных вод определяются главным образом изменением их щелочности.

Так как при малых концентрациях солей в растворе удельная электропроводность изменяется практически линейно с увеличением концентрации [1], то для ряда вод наблюдается пропорциональность между электропроводностью и щелочностью воды в соответствии с уравнением

$$\varkappa = K \cdot щ \cdot 10^{-4},$$

где $\varkappa$ — электропроводность воды в $ом^{-1}\,см^{-1}$, $щ$ — щелочность воды в мг-экв./л.

Действительно, Г. М. Вайнштейном [3] было установлено, что для воды реки Москва коэффициент в этом уравнении равен единице.

Нами для воды реки Днепр и растворов гидрокарбоната натрия установлено, что в интервалах щелочностей 0,8—5,4 величина K равна $0{,}8 \pm 0{,}12$. Наглядно это иллюстрируется данными табл. 1 и рис. 2.

Отклонения экспериментально найденных удельных электропроводностей * от рассчитанных по эмпирической зависимости не превышают 15%.

* Измерение удельной электропроводности проводилось в сосудике с горизонтальными платиновыми электродами (константа сосуда 0.42) при 15° (±0,1°). Для

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 1

Удельная электропроводность растворов гидрокарбонатов, приготовленных на дистиллированной и днепровской воде

№ п. п.	Щелочность, мг-экв.	Удельная электропроводность растворов $ом^{-1}\,см^{-1}10^4$	Удельная электропроводность растворов, рассчитанная по уравнению $\varkappa = 0{,}8 \cdot щ \cdot 10^4$, $ом^{-1}\,см^{-1}10^{-4}$	Отклонения экспериментально найденных величин от рассчитанных по формуле, %
Растворы гидрокарбоната натрия, приготовленные на дистиллированной воде				
1	0,9	0,81	0,72	+12,5
2	1,6	1,32	1,28	+ 3,1
3	2,8	1,98	2,24	— 2,7
4	3,65	2,59	2,92	—11,3
5	4,6	3,18	3,43	— 7,3
Растворы гидрокарбоната натрия, приготовленные на днепровской воде				
6	0,8	0,70	0,64	+ 9,3
7	1,15	1,04	0,92	+13,0
8	2,3	1,91	1,84	+ 8,4
9	3,25	2,53	2,6	— 2,7
10	4,45	3,35	3,56	— 5,9
11	5,45	3,95	4,35	— 9,2
Днепровская вода				
12	1,9	1,74	1,52	+14,5
13	2,0	1,75	1,60	+9,4
14	2,15	1,86	1,72	+8,2
15	2,2	1,84	1,76	+4,5
16	2,2	2,02	1,76	+14,8
17	2,3	2,12	1,84	+15,0

В приведенном эмпирическом уравнении не учтено еще изменение электропроводности природной воды с температурой. Как известно [1], электропроводность электролитов линейно изменяется с температурой $\left(\varkappa_{18} = \varkappa_t \frac{1}{1+\alpha(t-18)}\right)$, что связано с линейным изменением подвижности ионов в растворе с температурой.

По литературным данным, за исключением ионов H^+ и OH^-, находящихся только в кислых и щелочных водах, величина температурного коэффициента ионов колеблется в пределах 0,0205—0,0256.

По данным Г. М. Вайнштейна [3], температурный коэффициент для москворецкой воды и для ряда вод, исследованных другими авторами [2], равен 0,023.

В табл. 2 и на рис. 3 приведены данные проверки этой зависимости на днепровской воде в интервале температур, наблюдаемых для природных вод. Приведенные данные наглядно иллюстрируют хорошее совпадение экспериментальных данных с расчетными величинами (отклонение не превышает ±2%).

измерения применялась мостовая схема, состоящая из генератора переменного тока с индикаторной лампой, калиброванного реохорда и магазина сопротивлений МСР-47 класса 0,1, проверенного в Комитете мер и весов

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

При появлении в природной воде избыточной (агрессивной) углекислоты ее удельная электропроводность несколько возрастает. Однако относительное изменение электропроводности при отсутствии в воде веществ,

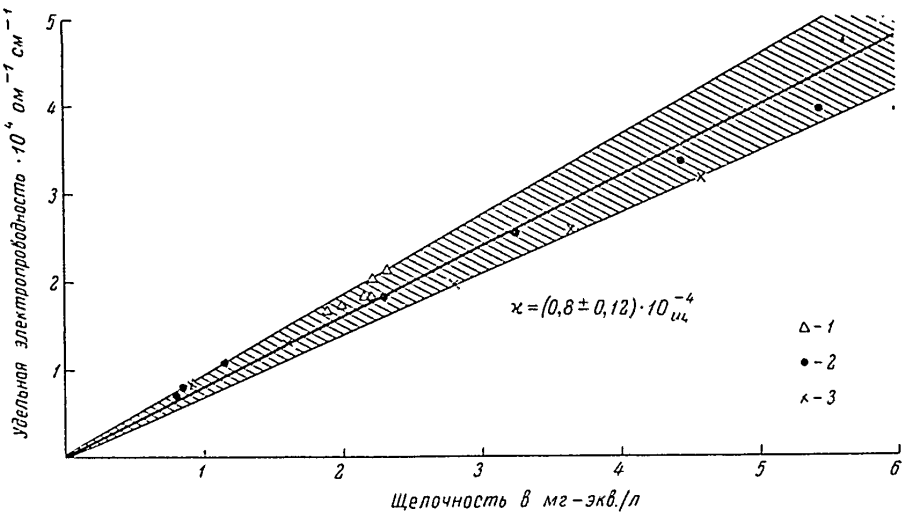

Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности воды от ее щелочности.

1 — днепровская вода; *2* — растворы гидрокарбоната натрия на днепровской воде; *3* — растворы гидрокарбоната натрия на дистиллированной воде.

способных реагировать с углекислотой (карбонатов, аммиака и др.), не превышает 1—2%, так как сама угольная кислота очень слабо диссоциирована.

Таблица 2

Изменение удельной электропроводности днепровской воды с температурой

№ п. п.	Температура, °С	Удельная электропроводность воды, $ом^{-1}\,см^{-1}\,10^4$	Удельная электропроводность, рассчитанная по формуле, $ом^{-1}\,см^{-1}\,10^4$	Процент отклонения экспериментальной величины от теоретически рассчитанной
1	7,5	2,6	2,58	+0,77
2	13,15	2,95	2,99	—1,34
3	15	3,12	3,12	0
4	25	3,88	3,84	+1,0
5	30	4,28	4,20	+1,9

Примечание. Исследовалась очищенная вода, стабилизированная карбонатом кальция

Несколько бо́льшие изменения электропроводности наблюдаются в случае выделения углекислоты при очистке ее коагулянтами. Отчасти это объясняется дополнительным увеличением электропроводности воды в результате замены при гидролитическом образовании гидроокисей ионов

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

HCO_3' с меньшей ионной электропроводностью (44,5 $ом^{-1}$ $см^2$) ионами SO_4'', с большей ионной электропроводностью (79,8 $ом^{-1}$ $см^2$). Кроме того, электропроводность воды увеличивается также от вносимых с коагулянтом примесей, не участвующих в процессе очистки.

Так, при замене муттовского коагулянта эквивалентными ему количествами серной кислоты электропроводность воды изменяется значительно меньше. Но и при применении коагулянтов изменение удельной электропроводности воды не превышает 26%.

В таком виде метод определения агрессивной углекислоты по электропроводности из-за его малой чувствительности не может быть использован в автоматическом приборе.

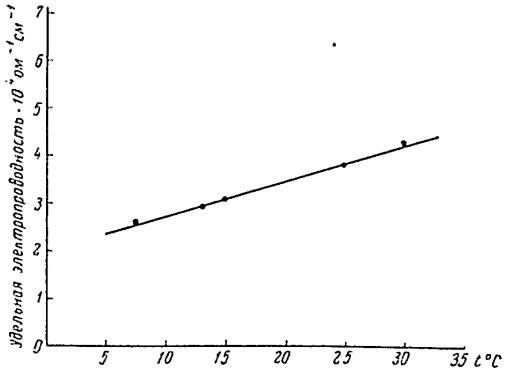

Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности воды от температуры.

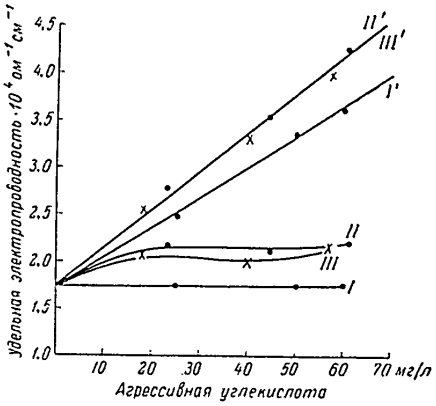

Рис. 4. Изменение электропроводности воды при разных методах ее обработки.

I — вода с добавкой углекислоты; *I'* — то же, стабилизированная; *II* — вода с добавкой муттовского коагулянта; *II'* — то же, стабилизированная; *III* — вода с добавкой серной кислоты; *III'* — то же, стабилизированная.

Повышение чувствительности метода может быть достигнуто при применении веществ, реагирующих с угольной кислотой и приводящих ее в ионное состояние. Особенно выгодно в данном случае использовать метод связывания агрессивной углекислоты карбонатом кальция по ГОСТ 3313-45 или путем фильтрования агрессивной воды через слой мраморной крошки.

При этом угольная кислота реагирует с карбонатом кальция по уравнению:

$$H_2CO_3 + CaCO_3 \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows Ca'' + 2HCO_3';$$

и в растворе вместо слабо диссоциированной молекулы угольной кислоты образуются три иона, в результате чего электропроводность воды значительно возрастает. Кроме того, использование этого метода позволяет определить не одну агрессивную углекислоту, а общую карбонатную агрессивность (или стабильность воды).

В табл. 3 и на рис. 4 приведены результаты исследования изменения удельной электропроводности воды при разных методах ее обработки.

Как видно из этих данных, появление в воде избыточной агрессивной углекислоты до 60 мг/л обусловливает увеличение электропроводности не более чем на 0,4%, в то время как электропроводность этой же агрессивной воды после стабилизации ее карбонатом кальция возрастает более чем в 2 раза.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 3

Изменение удельной электропроводности днепровской воды

Доза муттовского коагулянта или серной кислоты, мг/л	Содержание агрессивной углекислоты, мг/л	Удельная электропроводность нестабилизированной воды		Удельная электропроводность стабилизированной воды	
		$ом^{-1}см^{-1}10^4$	в % к исходной воде	$ом^{-1}см^{-1}10^4$	в % к исходой воде
Вода с добавкой углекислоты					
—	0	1,74	—	1,82	104,5
—	25	1,74	100,0	2,5	143,5
—	50	1,74	100,0	3,3	189,5
—	60	1,745	100,0	3,6	205
Вода обработана муттовским коагулянтом					
0	0	1,74	—	—	—
100	23,3	2,15	123	2,79	160
200	44,5	2,12	122	3,54	203
300	61,0	2,205	126,5	4,22	242,5
Вода обработана серной кислотой					
0	0	1,74	—	—	—
28	18,15	2,05	117,5	2,54	146
56	40,1	1,99	114,5	3,31	190
84	57,2	2,17	125,0	3,94	226

Примечание. Вода обрабатывалась серной кислотой в количествах, эквивалентных соответствующим дозам муттовского коагулянта из расчета, что 100 мг/л муттовского коагулянта соответствуют 28 мг/л серной кислоты.

Из этих же кривых мы видим, что изменение электропроводности воды в процессе коагуляции усиливается примесями и сравнительно невелико.

Наибольшее увеличение электропроводности воды наблюдается в случае обработки очищенной воды карбонатом кальция. Удельная электропроводность воды при этом увеличивается в 2,4 раза. Это увеличение удельной электропроводности воды после взбалтывания с карбонатом кальция характерно как для воды, обработанной муттовским коагулянтом, так и для воды, к которой прибавлены эквивалентные количества серной кислоты. Примеси в коагулянте здесь не сказываются заметным образом.

В связи с тем, что электропроводность стабилизированной карбонатом кальция воды существенно отличается от электропроводности исходной воды, для контроля карбонатной агрессивности воды могут быть использованы приборы технического класса.

Следует отметить, что относительное повышение удельной электропроводности воды после ее стабилизации карбонатом кальция сильно зависит от удельной электропроводности исходной воды. Чем меньше удельная электропроводность исходной воды, тем большее увеличение ее наблюдается при описанной обработке. Наоборот, для вод с большим солесодержанием и, следовательно, с большей удельной электропроводностью относительное увеличение удельной электропроводности при стабилизации уменьшается.

На рис. 5 приведены кривые изменения относительной электропроводности стабилизированных искусственных гидрокарбонатных растворов в зависимости от исходных щелочностей этих растворов.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

При щелочности раствора 0,9 мг-экв./л наличие в воде агрессивной углекислоты, выделяющейся при дозе коагулянта 200 мг/л, вызывает увеличение электропроводности в 4 раза, в то время как при щелочности 3,65 мг-экв./л такое же количество агрессивной углекислоты обусловливает увеличение электропроводности в 1,6 раза.

Аналогичные результаты получаются и при обработке днепровской воды с различной естественной щелочностью (табл. 4).

Приведенные экспериментальные данные наглядно иллюстрируют целесообразность применения для автоматического контроля

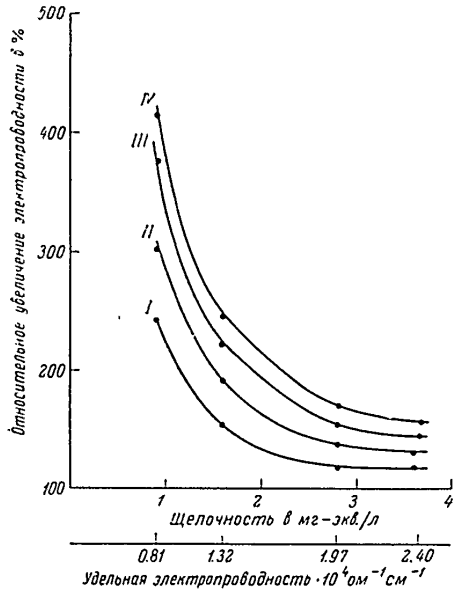

Рис. 5. Изменение электропроводности гидрокарбонатных растворов после обработки их раствором муттовского коагулянта и последующей стабилизации.

I — увеличение электропроводности при дозе коагулянта 50 мг/л; *II* — то же, при 100 мг/л; *III* — то же, при 150 мг/л; *IV* — то же, при 200 мг/л.

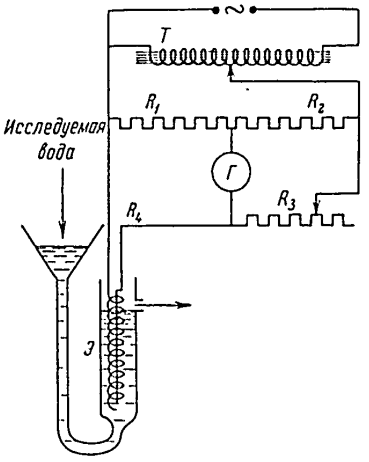

Рис. 6. Схема экспериментальной установки.

R_1 и R_2 — постоянные плечи моста; R_3 — регулируемое плечо моста; R_4 — изменяющееся плечо моста; *Э* — электроливер; *Г* — гальванометр; *Т* — автотрансформатор.

карбонатной агрессивности воды измерения относительного изменения электропроводности воды при ее стабилизации карбонатом кальция. Так как относительное увеличение электропроводности воды зависит от электропроводности исходной воды, то чувствительность установки для измерения углекислотной агрессивности воды должна изменяться в зависимости от удельной электропроводности необработанной воды.

В связи с тем, что при очистке воды коагулянтами количество выделяющейся агрессивной углекислоты эквивалентно дозе коагулянта, указанный метод контроля углекислотной агрессивности воды может быть использован и для определения дозы коагулянта.

При проверке предложенного метода для измерения электропроводности воды была применена схема неравновесного моста с самопишущим миллиамперметром в диагонали [4—6], приведенная на рис. 6.

Чувствительность такой схемы может изменяться в желаемых пределах путем изменения напряжения питающего мост переменного тока.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Таблица 4

Изменение удельной электропроводности днепровской воды в процессе ее коагуляции муттовским коагулянтом и последующей стабилизации

№ опыта	Дата	Щелочность днепровской необработанной воды, мг-экв./л	Удельная электропроводность необработанной воды, $ом^{-1}см^{-1}10^4$	Доза муттовского коагулянта, мг/л	Содержание агрессивной углекислоты, мг/л	Удельная электропроводность очищенной стабилизированной воды	
						$ом^{-1}см^{-1}10^4$	% от необработанной днепровской воды
1	22 X 1952	2,6	2,62	50	13	2,79	106,5
				100	26	3,21	122,5
				150	39	3,525	134,5
				200	52	3,87	147,5
2	25 X 1952	2,45	2,575	50	13	2,81	109
				100	26	3,24	126
				150	39	3,58	139
				200	52	3,94	153
3	27 X 1952	2,3	2,125	50	13	2,76	129,5
				100	26	3,065	144
				150	39	3,235	152
				200	52	3,82	179,5
4	4 XI 1952	2,1	1,855	50	13	2,32	125
				100	26	2,62	141,5
				150	39	2,81	156,7
				200	52	3,82	206

В электролизер описанной установки с проволочными электродами из нержавеющей стали непрерывной струей поступала речная вода. Периодически при помощи реле подача ее прекращалась, и в электролизер в течение 1 мин. подавалась очищенная и стабилизированная водопроводная вода. Мост при этом разбалансировывался, и самопишущий прибор фиксировал изменение электропроводности. Стабилизация очищенной воды производилась в колонке с мраморной крошкой.

Результаты определения показателя стабильности водопроводной воды (по ГОСТ 3313-45) и дозы введенного при очистке воды муттовского коагулянта приведены в табл. 5.

Таблица 5

Сравнение результатов по определению коэффициента стабильности очищенной на ДВС воды и дозы введенного коагулянта, полученных при работе установки, с аналитическими данными

Дата	Показания прибора		Коэффициент стабильности			Доза коагулянта, мг/л		
	напряжение на клеммах	отклонение гальванометра	по показаниям прибора	по анализу	отклонения, %	по показаниям прибора	по анализу	отклонения, %
2 XI	50	28,8	0,65	0,64	+1,6	128	133	—3,8
12 XI	50	31,8	0,57	0,52	+9,6	150	163	—8,0
2 XII	25	13,8	0,49	0,53	—7,6	160	150	+6,7

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Как видно из данных табл. 5, разработанная схема установки для контроля углекислотной агрессивности воды и дозы введенного в воду коагулянта дает вполне удовлетворительные для технического прибора результаты. Отклонения в определении коэффициента стабильности воды и дозы коагулянта не превышают $\pm 10\%$.

На основании этих испытаний можно считать, что разработанный в Лаборатории химии и технологии воды Института общей и неорганической химии АН УССР метод определения агрессивности воды по разности удельных электропроводностей исходной и стабилизированной воды может быть применен в автоматической контрольной аппаратуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Глесстон. Введение в электрохимию. Перев. с английск. Изд. иностр. лит., М., 1951.
2. Г. И. Долгов. Определение удельной электропроводности воды как разведочный метод лимнологических исследований. Изд. Севанск. озерн. ст., Ереван, 1931.
3. Г. М. Вайнштейн. Заводск. лабор., 1937, № 12; Водоснаб. и сан. техн., 1936, № 12, стр. 47—50; 1938, № 8—9, стр. 57—60.
4. А. А. Мостофин. Электрические солемеры для контроля качества пара и котловой воды. Госэнергоиздат, М.—Л., 1951.
5. К. Б. Карандеев. Методы электрических измерений. Госэнергоиздат, М.—Л., 1952.
6. А. В. Фремке и др. Электрические измерения. Госэнергоиздат, М.—Л., 1950.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук УССР,
Лаборатория химии и технологии воды

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том XXIII

Л. П. БОГУСЕВИЧ

ВЫЧИСЛЕНИЕ СУММЫ ИОНОВ ПРИРОДНЫХ ВОД ПО ИХ АНИОННОМУ СОСТАВУ

Большинство природных вод суши может быть отнесено ко второму типу [1], имеющему следующее характерное соотношение ингредиентов химического состава:

$$HCO_3' < \Sigma Ca'', Mg'' < \Sigma HCO_3', SO_4'' \text{ (в мг-экв.) [1]},$$

т. е. в воде второго типа все гидрокарбонатные ионы как бы целиком компенсируются ионами щелочноземельных металлов, хлор-ионы, соответственно, — ионами щелочных металлов, а сульфат-ионы делят между собой кальций, магний и натрий.

В связи с этим представляется возможным, учитывая соответствующие величины миллиграмм-эквивалентов условных гипотетических солей и их соотношение в водах второго типа, найти коэффициенты для вычисления суммы ионов по известному анионному составу воды.

Значение миллиграмм-эквивалентов соответствующих гипотетических солей для природных вод характеризуется следующими данными (табл. 1).

Таблица 1

	HCO_3'	CO_3''	SO_4''	Cl'	NO_3'
Ca''	81,06	50,04	68,07	55,50	—
Mg''	73,16	42,16	60,20	47,61	—
Na'	84,01	53,00	71,03	58,45	85,01
K'	100,11	69,10	87,13	74,50	—
H'	—	—	49,0	—	—

Если известен анионный состав воды (практически для большинства вод ионы HCO_3', SO_4'' и Cl') в миллиграмм-эквивалентной форме, то, очевидно, значение соответствующих коэффициентов для вычисления суммы ионов теоретически должно находиться в пределах следующих значений:

Для HCO_3' — от 73,16 до 81,06

» SO_4'' — » 60,20 » 71,03

» Cl' — » 58,45 » 60,50

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Верхний предел для коэффициента ионов хлора не может быть особенно большим, учитывая незначительное содержание калия в водах [1].

В действительности химический состав огромного большинства пресных и даже солоноватых вод таков, что указанные коэффициенты для них весьма редко могут принимать приведенные крайние значения или тем более выходить за их пределы [1, 2].

Наиболее вероятные коэффициенты для вычисления суммы ионов второго типа по известному анионному составу приведены в табл. 2.

Таблица 2

Анионы	Коэффициенты для вычисления суммы ионов *	
	при содержании аниона, мг-экв.	при содержании аниона, мг/л
HCO_3' . . .	79,4	1,30
CO_3''	43,0	1,43
SO_4''	66,0	1,37
Cl'	60,0	1,70
NO_3'	85,0	1,37

Соотношение ионов кальция и магния в различных водах варьирует в довольно широких пределах.

Ионный состав слабо минерализованных вод представлен главным образом гидрокарбонатными ионами и ионами кальция и магния с соотношением миллиграмм-эквивалентов этих катионов 3 : 1—5 : 1. Это соотношение между количествами ионов кальция и магния, эквивалентными количеству гидрокарбонатных ионов, можно считать более или менее постоянным для вод второго типа независимо от их минерализации.

Таким образом, для вычисления суммы ионов в водах второго типа наиболее вероятными коэффициентами будут приведенные в табл. 2.

Ничтожная растворимость карбоната кальция заставляет предполагать, что все карбонатные ионы в водах второго типа компенсированы магнием, что и отражено соответствующим коэффициентом.

Коэффициент для сульфатных ионов был найден путем сопоставления содержания сульфатных ионов и ионов кальция, магния и натрия в водах второго типа по многочисленным анализам.

Соответствующие коэффициенты для ионов хлора и нитратных ионов получают, исходя из предположения, что они в водах второго типа целиком компенсируются ионами щелочных металлов.

Для вод резко выраженного первого, третьего и четвертого типов [1] соответствующие коэффициенты должны иметь примерно следующие значения (табл. 3).

Таблица 3

Тип воды	Коэффициенты для вычисления суммы ионов при содержании анионов мг-экв				Характеристика типа воды
	HCO_3'	SO_4''	Cl'	H'	
Первый	81	71			$HCO_3' > \Sigma Ca'', Mg''$
Третий	79,4	64	60	—	$\Sigma Ca'', Mg'' > \Sigma HCO_3', SO_4''$
Четвертый	—	66 (мг-экв. SO_4''—мг-экв H')	55	—	$HCO_3' = 0$
			60	49	

* Получены делением чисел второй графы на величину миллиграмм-эквивалента данного аниона.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Возрастание коэффициентов для гидрокарбонатных и сульфатных ионов в водах первого типа связано с тем, что ионы HCO_3^- компенсированы частично ионами натрия, а ионы SO_4^{2-} целиком связаны со щелочноземельными металлами. Воды третьего типа содержат хлориды щелочноземельных металлов, что приведет к понижению соответствующих коэффициентов для сульфатных ионов и ионов хлора.

Наконец, воды четвертого типа (главным образом рудничные, например сульфидных месторождений) могут содержать свободную серную кислоту. Для вычисления суммы ионов в таких водах, очевидно, необходимо иметь величину их кислотности в миллиграмм-эквивалентах.

Таким образом, употребление коэффициентов вод второго типа для вычисления суммы ионов в водах первого типа будет несколько занижать, а в водах третьего типа соответственно завышать сумму ионов по сравнению с действительным содержанием их. Все же значительные расхождения ($>2\%$) будут наблюдаться лишь в редких случаях, например в сильнощелочных (содовых) водах и в водах, приближающихся по минерализации и составу к морской воде.

Найденные коэффициенты (табл. 2) были проверены на 65 результатах анализа воды главнейших рек, пресноводных и солоноватых озер мира с очень большим диапазоном минерализации (от 28 мг/л до 8 г/кг [1]), причем из них первого типа было 9, второго — 42 и третьего — 4. Воспроизводимость суммы ионов при этом во всех случаях была вполне удовлетворительной. Положительных отклонений вычисленной величины суммы ионов от действительной 27, отрицательных — 37. Среднее отклонение около $\pm 0{,}95$. Максимальное отклонение $+3\%$, (при минерализации воды 28 мг/л).

Учитывая относительную простоту методов определения анионного состава природных вод, представляется возможным использовать приведенные коэффициенты (табл. 2) для вычисления суммы ионов в тех случаях, когда не требуется полного химического анализа.

ВЫВОДЫ

1. Предложены универсальные коэффициенты для вычисления суммы ионов природных вод по известным данным их анионного состава (для вод всех типов с минерализацией от 30 мг/л до 10 г/кг среднее отклонение вычисленной величины суммы ионов от действительного составляет около $\pm 1\%$, максимальное отклонение — не более 3%).

2. Предлагаемые коэффициенты могут быть использованы для вычисления суммы ионов природных вод в экспедиционных условиях, а также при различных гидрохимических расчетах.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Алекин. Общая гидрохимия. Гидрометиздат, 1948.
2. П. А. Кашинский. Об оценке правильности результатов анализа воды в условиях работы по составлению водного кадастра. Гидрохим. матер. ВГСИ, 1936, 9.

Казахский Государственный институт
по проектированию водохозяйственных сооружений
и сельских электростанций,
г. Алма-Ата

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

В. Г. Дацко. О содержании органического вещества в воде Азовского моря до зарегулирования стока реки Дон 3
В. Г. Дацко. О проблеме «оборачиваемости» биогенных элементов в водоемах и о направлении исследований при ее изучении 11
А. А. Мусина и И. И. Микей. Соотношение между соленостью и хлором для воды Азовского моря 19
Б. А. Скопинцев и Л. П. Крылова. Оптические свойства органического вещества — водного гумуса поверхностных вод суши 31
Б. А. Скопинцев. Некоторые данные о содержании органического углерода в реках в зимнюю межень 36
А. М. Алмазов. Гидрохимический сток рек Дуная и Днепра в Черное море 39
Н. В. Веселовский и М. Н. Тарасов. К вопросу о влиянии поверхностного и грунтового питания на режим главнейших ионов воды пруда . . 48
В. Г. Ткачук. О типах подземных вод в районе Карпат 62
Ф. И. Головин. Фтор в мацестинских водах 70
А. Г. Яковлев. О химическом составе минеральной воды «Белая Горка» . . 74
П. В. Денисов. Схема происхождения термальных источников Тянь-Шаня 82
С. З. Сайдаковский, В. Г. Ткачук и С. М. Цвик. Об условиях формирования подземных вод хлоридно-натриево-кальциевого типа . . . 97
П. А. Крюков и Н. Е. Шульц. О карбонатном равновесии в почвенных растворах 110
И. А. Гончарова. Методика определения ионов брома и иода при анализе природных вод 138
Н. Г. Фесенко. Определение кальция в природных водах комплексометрическим титрованием в присутствии мурексида, как индикатора 158
А. А. Зенин. Применение трилонометрического титрования для определения агрессивной углекислоты 165
Ф. П. Горбенко. К вопросу о микрохимическом определении кальция в природной воде 168
Л. А. Кульский, И. Т. Гороновский и Т. М. Ровинская. Измерение электропроводности воды как метод контроля углекислотной агрессивности 183
Л. Н. Богуславич. Вычисление суммы ионов природных вод по их анионному составу 192

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Утверждено к печати
Гидрохимическим институтом
Академии Наук СССР

*

Редактор издательства *Ю. А. Эшман*
Технический редактор *Р. А. Арене*
Корректор *И. М. Шилова*

РИСО АН СССР № 26—25 В. М-41011.
Подписано к печати 17/VI 1955 г. Бумага 70×108/16. Бум. л. 6 1/8. Печ. л. 16.78. Уч.-изд. л. 16,48 + 1 вкл. (0.2 уч.-изд. л.). Тираж 1500. Зак. № 66. Цена 11 р. 75 к.

Тип. № 1 Издательства Академии Наук СССР.
Ленинград, В. О., 9 линия, д. 12.

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
57	5 сверху	рассоление	расслоение
103	Таблица 5, заголовок	поглощенного	поглощающего
120	Таблица 2, последний столбец	$\frac{[HSiO_3] \cdot 100}{\Sigma SiO_2}$	$\frac{[HSiO_3^-] \cdot 100}{\Sigma SiO_2}$
135	4 сверху	Ba	Ba^{++}
135	7 сверху	CO_3^-	$CO_3^=$
Вклейка между 140—141	Таблица 1, графа 4 справа, заголовок	Добавлено к J	Добавлено KJ
	Графа 8 справа	$(OOCCH_3)_2$	$Zn(OOCCH_3)_2$
	Сноска***	иода	иодида
	Графа 2 слева, 3 снизу	1935 г.	1943 г.
141	18 сверху	Этиловой спирт	Иодид калия
150	Таблица 10, все графы «% ошибки»	0,0	—
157	19 сверху	1,0 мл.	1,0 л
178	Таблица 7, графа 4 слева, 1 снизу	3,318	0,318
183	17 снизу	$+H_2O$	$+3H_2O$
193	Таблица 3	Все данные граф 4 и 5 слева должны стоять на строку выше	

Declassified and Approved For Release 2013/01/22 : CIA-RDP81-01043R001500050008-8